





Universidad Nacional de Educación a Distancia

Facultad de Ciencias

Departamento de Ciencias Analíticas

Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química
Módulo: Química Analítica



Trabajo de Fin de Máster de Investigación

"OBTENCIÓN DE BIOCARBONES Y BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL"

Andrea Urien Pinedo

Directores: **Dr. Félix A. López** y **Dr. Francisco J. Alguacil**
Tutora: **Dra. Dolores Picón Zamora**

SEPTIEMBRE 2013

AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Félix A. López y Francisco José Alguacil, por la oportunidad ofrecida, así como orientación, dedicación y sabiduría transmitida, pero, sobre todo, por sus valiosos consejos y cariño otorgado durante el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. Dolores Picón Zamora, mi tutora, por su absoluta disponibilidad y acertados consejos que han hecho posible la culminación de este trabajo.

A la Dra. Teresa A. Centeno y a Victoria Bascarán, del Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, por su ayuda y colaboración en este trabajo.

A todos mis compañeros del CENIM (Dras. Olga Rodríguez e Irene García, a Carlos Pérez Román, Jesús Medina y Antonio Delgado) por su apoyo, compañerismo y colaboración durante el desarrollo de este estudio.

A los trabajadores de ENRECO, especialmente a los miembros de la familia Grau por su colaboración en los experimentos de este trabajo y hacerme las estancias en San Andreu de la Barca tan agradables.

A todos ellos, gracias

Dedicatoria

A mi familia y amigos por su amor y apoyo incondicional,

Gracias por estar siempre a mi lado.



Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Innovación y Reciclado de Materiales del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

ÍNDICE

GLOSARIO

Biomasa: se define como todo el material orgánico producido biológicamente, esto incluye algas, plantas, árboles, cultivos, desechos orgánicos y residuos forestales y agrarios.

Combustibles de primera generación: es la biomasa que proviene de los cultivos dedicados a fines energéticos como cultivos forestales de rotación corta, pastos y cultivos de plantas herbáceas o gramíneas.

Combustibles de segunda generación: se denomina así a los residuos tanto forestales y agrarios, como residuos industriales y los desechos orgánicos.

Pirólisis: es un proceso de conversión termoquímica que convierte la biomasa en combustibles útiles (ácidos piroleñosos, gases y biocarbones) mediante calentamiento a temperaturas moderadamente alta (350-650ºC) y en ausencia de oxígeno.

Tecnología GRAUTHERMIC: es un sistema de aprovechamiento energético de la biomasa mediante pirólisis desarrollado por la empresa ENRECO y el CENIM-CSIC.

Biocarbón: Es el residuo carbonoso de la biomasa que queda un proceso de pirólisis.

Ácidos piroleñosos: se obtienen por condensación de los gases generados durante el proceso de pirólisis. También se denominan aceites pirolíticos, bioaceites, aceites combustibles, líquidos de madera y destilados de madera.

1 INTRODUCCIÓN

Debido al aumento de la demanda de energía, la variabilidad de los precios de las fuentes de energía primarias y los problemas medioambientales que se derivan de su utilización, los gobiernos de muchos países han empezado a promocionar el uso de energías renovables. El objetivo de la utilización de nuevas fuentes de energía es reducir el impacto ambiental provocado por la utilización de los combustibles fósiles tradicionales, como son el petróleo, el carbón y el gas natural.

El término "biomasa" se utiliza para describir toda la materia producida biológicamente. En lo que a los residuos forestales se refiere, como fuente de biomasa, en España, hay un gran potencial para el aprovechamiento energético. Se estima que cada año se generan alrededor de 30 millones de toneladas de este tipo de biomasa, siendo la franja norte del país la que más contribuye a ese valor (1).

Una de las grandes ventajas del uso de la biomasa para el aprovechamiento energético es que es considerada una fuente de energía limpia debido al bajo contenido en nitrógeno, azufre y cenizas lo que provoca unas emisiones insignificantes de dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x) (2).

Además desde el punto de vista medioambiental el balance de emisiones de CO_2 a la atmósfera es cero, ya que todo el CO_2 liberado durante el proceso de conversión de la biomasas es utilizado por las plantas a través de fotosíntesis(3). Por estas razones, la conversión energética de la biomasa se ha convertido en una ruta prometedora para la obtención de combustibles gaseosos y líquidos, carbones y productos químicos de interés (4).

Desde el punto de vista químico, la biomasa es compleja y está constituida por tres componentes principales, celulosa, hemicelulosa y lignina. La descomposición térmica rompe los enlaces de estas moléculas liberando su energía y obteniéndose productos finales de alto valor añadido que pueden ser utilizados con fines energéticos. No obstante, el empleo de la biomasa, como materia prima para la producción de biocombustibles, exige reducir la complejidad de los biopolímeros que la componen y transformarlos en moléculas más simples.

Existen muchos procesos de conversión termoquímica que permiten usar la energía contenida en la biomasa. Estos procesos van desde la combustión directa de la biomasa hasta la pirólisis.

La pirólisis se ha convertido en un proceso atractivo y prometedor. Se define como un proceso termoquímico de transformación de la biomasa que, mediante la aplicación de energía y en ausencia de oxígeno, transforma la

biomasa inicial en tres productos: gases no combustibles, aceites y char, biochar o “biocarbón o residuo carbonoso (5).

Los aceites o fracción líquida de la pirólisis, conocida como “bioaceites” o “ácidos piroleñosos”, se obtienen por enfriamiento y condensación de los gases producidos durante el proceso de pirólisis. Dependiendo de las condiciones de operación, el balance en peso de los tres productos finales puede cambiar, siendo la temperatura la variable operativa que más influye en el rendimiento y en las características físico-químicas de los productos finales del proceso. Un aumento de la temperatura produce un mayor rendimiento de la fracción gaseosa (6).

Los bioaceites o ácidos piroleñosos que se obtiene en el proceso, son una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos oxigenados y compuestos aromáticos (7). El uso directo de estos líquidos como combustibles no es posible debido a sus inherentes características físico-químicas, como son un alto contenido en agua, elevada acidez y viscosidad. Debido a ello, se hace necesario el procesamiento de los ácidos piroleñosos para facilitar su uso como combustible (8).

El gas no condensable, como consecuencia de su composición química (altos contenido en hidrógeno y metano) puede ser trasformado en energía eléctrica mediante el uso de turbinas.

El biocarbón o residuo carbonoso que se obtiene tras la pirólisis, tiene el mismo poder calorífico equivalente que la mayor parte de los carbones bituminosos, con la ventaja de que las emisiones de SO_x y NO_x que se producen en su utilización como combustible (mediante combustión), son mucho menores que las producidas por los carbones minerales convencionales (9). Además, las propiedades texturales de estos biocarbones, permiten su aplicación como enmienda del suelo, fertilizantes naturales, captación de CO_2, agente secuestrador de toxinas en alimentación animal o transformación en carbones activos (10).

En el presente trabajo se ha estudiado un proceso de pirólisis, denominado GRAUTHERMIC-BIO, desarrollado conjuntamente por el CSIC y la empresa ENRECO 2000, para el aprovechamiento de residuos forestales. El proceso GRAUTHERMIC-BIO es un sistema de aprovechamiento energético de la biomasa basado en la destilación seca (o pirólisis), a baja temperatura, llevada a cabo en la atmósfera propia del reactor. El contenido de oxígeno, en el reactor es lo suficientemente bajo como para evitar la combustión directa de la biomasa.

1.1 RESUMEN DE LA POLÍTICA Y LEGISLACIÓN EN MATERIA DE ENERGÍA RENOVABLE EN EL SECTOR DE LA BIOMASA

La evolución de los precios del petróleo y la distribución geográfica de las reservas de energía han condicionado las opciones energéticas de los países desarrollados desde hace más de tres décadas. De manera más reciente, las preocupaciones ambientales, junto con el intenso proceso de crecimiento de los países emergentes, han desencadenado un efecto inflacionario sobre las fuentes de energía primaria y la liberación del sector de la energía en Europa.

La directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de abril de 2009 (11), relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y una cuota del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte (2009/28 2009). Estos hechos han marcado la política energética en España, que tradicionalmente se ha caracterizado, de forma resumida, en los siguientes aspectos:

- **Un consumo energético por unidad de producto interior bruto elevado**. España consume más energía que la media de los países de la Unión Europea con una estructura industrial y productividad parecida.
- **Elevada dependencia energética**, cercana al 80%, muy alejada de la media europea que está en el 50%. Esto se debe a la escasa presencia de yacimientos de energía primaria fósil. Esto introduce fuentes de riesgo adicionales como las relacionadas con la garantía del suministro energético o con la volatilidad de los precios de los mercados internacionales.
- **Elevadas emisiones de gases de efecto invernadero. (Ministerio de Industria 2010)**

Para cumplir con estos objetivos, la política energética en España se ha desarrollado alrededor de tres ejes: el incremento de la seguridad de suministro, la mejora de la competitividad y la garantía de un desarrollo sostenible, social y medioambiental. Debido a esto, las energías renovables en España han evolucionado hacia una participación creciente en el sistema energético, experimentando un significativo auge a partir del año 2005.

En el 2009, las energías renovables han supuesto el 9.4% del abastecimiento de energía primaria, un 24,7% de la producción eléctrica y superado el 12% en términos de energía bruta(12). Del 9,4%, la biomasa y residuos han supuesto un 3.9% del total de energía, siendo la energía renovable de mayor abastecimiento de energía primaria, un 41,5% del total de las energías renovables (figura 1).

Además, en España hay un gran potencial para el aprovechamiento energético sobre todo en la franja norte del País, siendo Navarra, A Coruña, Lugo, Asturias y Lleida las provincias con mayor volumen de biomasa arbórea.

Se espera que la biomasa y el biogás pasen a experimentar aumentos, entre un 7% y un 12,6% de media anual a lo largo del periodo 2009-2020, respectivamente. Para ello, se están desarrollando medidas específicas en los sectores de la biomasa, el biogás y los residuos procedentes de la biomasa. Esto incluye la modificación de la normativa para el transporte de productos relacionados con la biomasa y el desarrollo normativo de planes plurianuales de aprovechamientos forestales o agrícolas con uso energético de productos, subproductos y fomento de las repoblaciones forestales energéticas, mediante el cual, se espera poder aprovechar 5,5M de toneladas/año.

También se están desarrollando la normalización de los distintos tipos de biomasa para uso doméstico y para combustibles de biomasa (13).

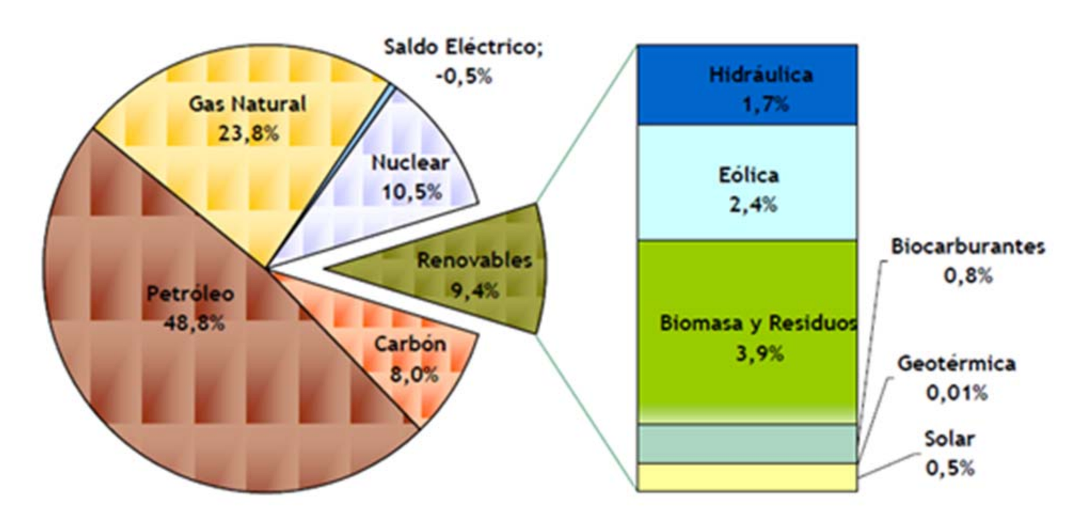


Figura 1- Consumo de energía primaria. Año 2009. Fuente MITyC/IDAE

1.2 BIOMASA: DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

El término biomasa engloba todo el material orgánico de origen vegetal, esto incluye algas, plantas, árboles, cultivos, desechos orgánicos y residuos forestales y agrarios. Existen diversas clasificaciones de los tipos de biomasa, pero un método sencillo es agruparlos en cuatro grupos en función de su contenido en humedad, ya que este es uno de los parámetros determinantes a la hora de elegir el proceso de conversión más adecuado. Normalmente, la conversión termoquímica es el método más adecuado para biomasas con bajo contenido en humedad, mientras que la conversión bioquímica es el proceso elegido para biomasas con alto contenido en agua (14). Una primera clasificación de la biomasa, es, por lo tanto, la siguiente:

- **Plantas leñosas**: tienen un contenido de humedad bajo
- **Plantas herbáceas o gramíneas**
    - Plantas herbáceas de gran contenido en agua
    - Plantas herbáceas de bajo contenido en agua
- **Plantas acuáticas**: con elevado contenido de humedad
- **Abonos:** caracterizados por tener un contenido elevado de agua.

En cuanto al origen de la biomasa, se puede clasificar en dos tipos:

- **Cultivos**: dedicados a fines energéticos como los cultivos forestales de rotación corta, pastos y cultivos de plantas herbáceas o gramíneas. Los combustibles obtenidos a partir de cultivos son conocidos como ***"combustibles de primera generación".***
- **Residuos:** engloba todo tipo de residuos tanto forestales y agrarios, como los residuos industriales y los desechos orgánicos. Los combustibles derivados de biomasa residual son los denominados ***"combustibles de segunda generación".*** La biomasa residual tiene la ventaja, con respecto a la biomasa obtenida de cultivos, de no interferir en la producción de alimentos y, además, puede contribuir a aumentar la rentabilidad de la agricultura en muchas zonas rurales. Actualmente, la mayoría de las plantas de generación energética se están abasteciendo de materiales que no pueden ser considerados como "residuos finales". Esto supone un planteamiento ambiental inadecuado dado que "el CO_2 fijado en los procesos biológicos de producción agrícola y forestal debería ser devuelto a la atmósfera lo más tarde posible en la cadena productiva (15). Por otra parte, mucha de la biomasa producida en los sistemas agrícola y forestal no es utilizada para la producción de bioenergía debido a que existen diversas dificultades técnicas en su extracción, manipulación y trasporte, así como insuficiente información sobre la cantidad y calidad de estos residuos (16). Por esta razón, las industrias generadoras de energía orientan su demanda exclusivamente hacia los residuos generados en la industria de primera y segunda transformación. Pero provoca la existencia de una biomasa residual producida en las explotaciones del sector primario, así como del aprovechamiento y operaciones forestales y explotaciones agrícolas que no están siendo utilizadas

La atención que se presta a las especies leñosas y herbáceas, para su utilización con fines energéticos, varía de unas regiones a otras en función del tipo de suelo, vegetación y clima.

En Norteamérica y Europa los biocombustibles se obtienen principalmente de residuos forestales (serrín, corteza y virutas). En Centroamérica y Sudamérica, el Caribe, Sur del Pacifico, Australia, Asia, y África, las principales materias primas utilizadas son cultivos de plantas herbáceas como el bagazo de la caña de azúcar, arroz, trigo y fibra de coco y residuos agrarios como la paja. La producción mundial de biomasa se estima en 146 billones de toneladas por año, la mayoría de plantas salvajes(6).

1.3 COMPOSICÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA BIOMASA

1.3.1 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA

La biomasa procedente de los residuos forestales está compuesta, principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina y pequeñas cantidades de extractos. Las concentraciones relativas (expresadas en % en peso) de hemicelulosa, celulosa y lignina, varían en función de la especie y se distribuyen, generalmente, entre un 15-30%, 40-60%, y 10-30%, respectivamente (17).

La fracción extraíble es aquella que no forma parte de la estructura de la pared celular de la madera y está compuesta por terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos y fenoles insaponificables y puede variar dependiendo del tipo de biomasa entre un 2-8 % en peso.

Las cenizas están formadas por los cationes y aniones presentes en la biomasa, los más comunes son calcio, potasio, magnesio, sulfato, fosfato, y silicato (18).

- **La hemicelulosa** (figura 2) es una cadena lineal con numerosas ramificaciones formada por varios unidades de azucares diferentes, D-xilosa, L-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico, que se unen en diferente proporciones y al azar en una estructura amorfa.

Figura 2- Organización y estructura química de la molécula de hemicelulosa

- **La celulosa** (figura 3), al contrario que en la hemicelulosa, está constituida por estructuras cristalinas (altamente ordenadas) y amorfas (desordenadas). Entre ellas no existen fronteras bien definidas. La celulosa es un homopolisácarido lineal, sin ramificaciones, formado por hasta 15.000 unidades de B- D (+) glucosa en forma piranosónica unidas entre sí por un enlace β-1,4.

Las cadenas lineales se colocan de forma antiparalela y ordenada formando micro fibrillas que favorecen la formación de enlaces y puentes de hidrogeno tanto extra moleculares como intermoleculares que dan una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa que a la de hemicelulosa.

Figura 3- Organización y estructura química de la molécula de celulosa

- **La lignina** (figura 4) es una molécula polifenólica, física y químicamente heterogénea, amorfa y formada completamente por anillos aromáticos ramificados a partir de la polimerización y des hidrogenación de monómeros de fenilpropanoides, coniferílico, sinapílico y alcoholes cumarínicos. La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos formando radicales químicos bien definidos. Estos radicales libres son, en el caso de la gimnospermas, principalmente, el guaiacil-propano (metoxi-3-hidroxi-4-fenil propano) y en el caso de las angiospermas el siringol-propano (dimetoxi-3,5-hidroxi-4-fenil-propano). Esta heterogeneidad, otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica (19).

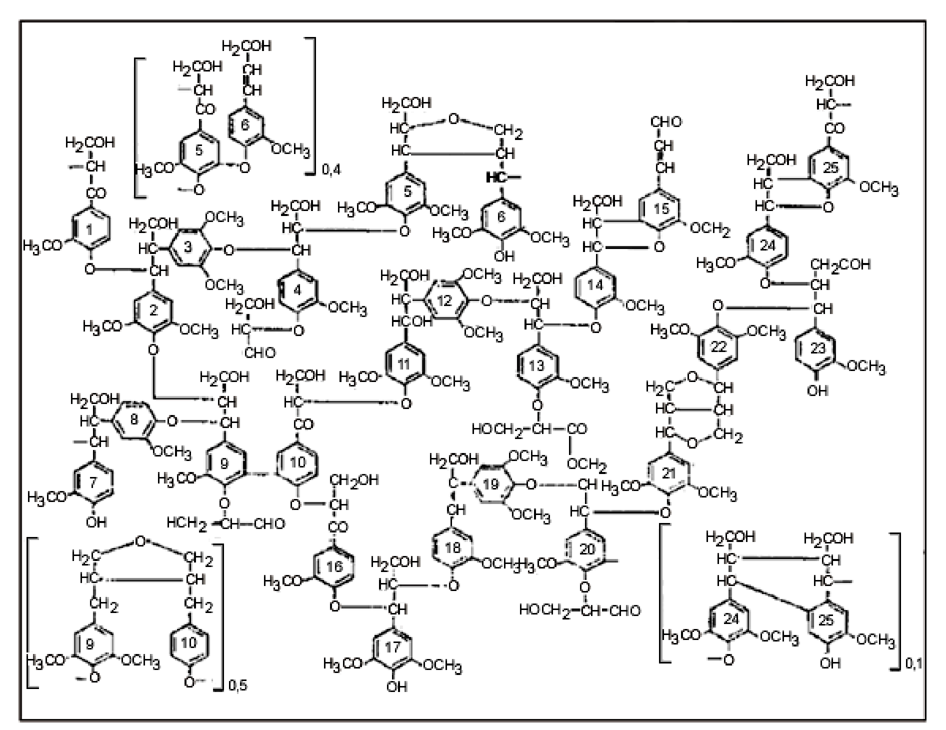


Figura 4- Estructura y composición de la molécula de lignina.

La hemicelulosa, la celulosa y la lignina se entrelazan para formar la pared celular de las células que componen la madera. Su estructura y composición química van a determinar las propiedades químicas, mecánicas y físicas de la madera y por lo tanto, los rendimientos y la composición de las fracciones obtenidas en los procesos de descomposición térmica. La pared celular está compuesta por:

- **La lámina media**: compuesta por pectinas.
- **Pared primaria**: compuesta por celulosa distribuida al azar, hemicelulosa en fase amorfa, sustancias pépticas y proteínas.
- **Pared secundaria**: compuesta por celulosa y lignina.

En las especies leñosas, la lámina media y la pared primaria están fuertemente lignificadas y la pared secundaria está muy desarrollada y se pueden distinguir tres subcapas, que se denominan de afuera hacia dentro S1 (capa externa), S2 (capa media o central) y S3 (capa interna) (figura 4).

En la pared secundaria, las micro fibrillas de celulosa se combinan para dar fibras que se disponen paralelamente unidas mediante puentes de hidrogeno. La separación de la pared secundaria en capas resulta de la orientación de estas fibrillas, que se disponen en la S1 de forma casi horizontal, en la S2 de forma vertical y en la S3 nuevamente casi horizontal.

Esta disposición y organización de las fibras de celulosa en la pared secundaria y la fuerte lignificación de los tejidos de las especies leñosas, hace que presenten una estabilidad térmica elevada (19).

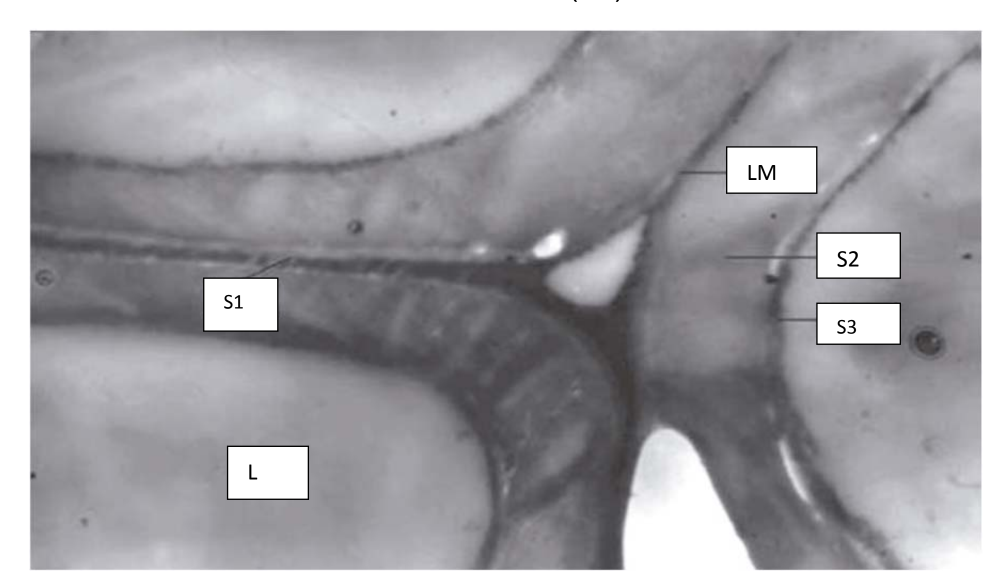


Figura 5- Corte transversal de madera del género *Pinus.* En ella se puede observar la lámina media (LM), la capa externa (S1), la capa media (S2) y la capa externa (S3) y los restos celulares que componen el lumen (L)(19).

1.3.2 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA BIOMASA

Las propiedades físico-químicas principales de los materiales que caracterizan la eficiencia de la ruta de procesamiento posterior son: contenido en humedad (intrínseca y extrínseca), poder calorífico, carbono fijo, materia volátil, contenido en cenizas, contenidos en metales alcalinos y relación celulosa/hemicelulosa/lignina. Los contenidos de carbono fijo, materia volátil, cenizas y humedad son conocidos como análisis inmediato.

La tabla 1 recoge los valores medios del análisis inmediato en materiales lignocelulósicos, en comparación con los valores de un carbón bituminoso, que sirven de referencia(20). La humedad es un factor importante debido a que las tecnologías de conversión térmica requieren materia prima con un contenido de humedad menor al 50%. Debido a esto la biomasa procedente de especies leñosas es ideal para las rutas de conversión térmica.

Tabla 1- Análisis inmediato (valores medios) de madera y carbón bituminoso (20).

MATERIAL	HUMEDAD (% H_2O)	PCS (MJ/kg)	CARBONO FIJO (%)	MATERIA VOLÁTIL (%)	CENIZAS (%)	METALES ALCALINOS (%)
MADERA (MEDIA)	6,5	21	17,2	82	0,8	0
CARBÓN BITUMINOSO	10	26,2	57	35	8	0

El poder calorífico de un material es una expresión de su contenido en energía liberada cuando se combustiona en el aire. En el caso de la madera, el poder calorífico (PCS) es elevado (21 MJ/Kg) aunque ligeramente inferior que el del carbón bituminoso (26,2 MJ/kg). Esto es debido a las diferencias en la relación contenido en carbono fijo/contenido en materia volátil existentes entre la madera y el carbón bituminoso.

El contenido de carbono fijo, que se define como la masa restante después de la liberación de las sustancias volátiles y la exclusión de cenizas y de humedad, es mucho menor en la madera (17,2%) que el del carbón bituminoso (57%). El contenido de materia volátil, que es la es la porción que puede ser transformada en gas, es más elevado en la madera (82%) que en el carbón bituminoso (35%). El contenido de cenizas es menor en la madera (0,8%) que en el carbón bituminoso (8%), lo que confiere a la madera ventajas de conversión global frente a los carbones minerales (20).

1.4 TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA

La biomasa, como cualquier otra fuente de energía renovable existente, tiene limitaciones sobre su uso y aplicabilidad y debe competir no sólo con los combustibles fósiles, sino también con otras fuentes de energía renovable como la eólica, la solar o la mareomotriz.

La biomasa puede ser convertida en formas de energía útiles mediante el uso de diferentes tecnologías. Los factores que influyen en el tipo de proceso de conversión que se va a utilizar son: el tipo y la cantidad de materia prima, la energía requerida para la transformación y los requerimientos legales y económicos. La conversión de la biomasa en energía se realiza principalmente mediante dos tecnologías (20):

- **Procesos de conversión bioquímicos o biológicos**
  - Fermentación anaerobia: producción de biogás rico en metano y dióxido de carbono
  - Fermentación alcohólica: producción de etanol

- **Procesos de conversión termoquímicos**
  - Combustión
  - Pirólisis
  - Gasificación
  - Licuefacción

1.4.1 TIPOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA

Existen un gran número de procesos de conversión termoquímica que producen combustibles y productos químicos de interés a partir de materias primas bio-renovables. Estos procesos han sido ampliamente estudiados y se pueden dividir en cuatro subcategorías en función de los parámetros de operación: combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción. Cada proceso de conversión conduce a unos productos finales e intermedios diferentes. La figura 6 recoge los principales procesos de conversión termoquímica y sus productos intermedios y finales (20).

Combustión

La combustión es el proceso mediante el cual la biomasa se transforma en gases calientes, con temperaturas alrededor de 800-1000ºC, al aplicar una energía térmica elevada en presencia de oxígeno. En la práctica, solo es posible combustionar biomasa con una humedad inferior al 50%. La combustión se puede realizar a pequeña escala (calefacción) o en grandes plantas de escala industrial.

La co-combustión en las centrales eléctricas de la biomasa junto al carbón es una opción atractiva debido a su alta eficiencia de conversión en energía. A pesar de ello, la combustión no se considera un proceso de conversión adecuado ya que no produce combustibles que puedan ser posteriormente utilizados (bioaceites o biogás) (21).

Gasificación

Es la oxidación parcial de la biomasa con aire, oxígeno o vapor de agua a altas temperaturas (800-900 ºC), dando lugar a un gas combustible. El poder calorífico del gas producido es de 4-6 MJ/Nm^3 y puede ser quemado directamente o utilizado como combustible para motores de gas y turbinas. También, puede ser utilizado como gas de síntesis para la producción de productos químicos, como por ejemplo, metanol.

Un proceso prometedor, es la gasificación integrada en ciclo combinado (GICC) que permite convertir el combustible gaseoso, generado en la combustión, en electricidad con una eficiencia de conversión global elevada. Una de las ventajas de los sistemas GICC es que el gas se limpia antes de llegar a la turbina, lo que permite regular el caudal de gas que llega a la turbina y facilitar el funcionamiento de la misma. En la actualidad, esta tecnología sólo se encuentra en etapa de demostración (20).

Pirólisis

La pirólisis es la conversión termoquímica de la biomasa en tres productos (ruta clásica): líquido (bioaceites), gas (biogás) y residuo carbonoso (biocarbón), por calentamiento de la biomasa, (alrededor de 500 ºC), en ausencia de aire. Hay diferentes tipos de pirólisis en función de la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la biomasa en los reactores.

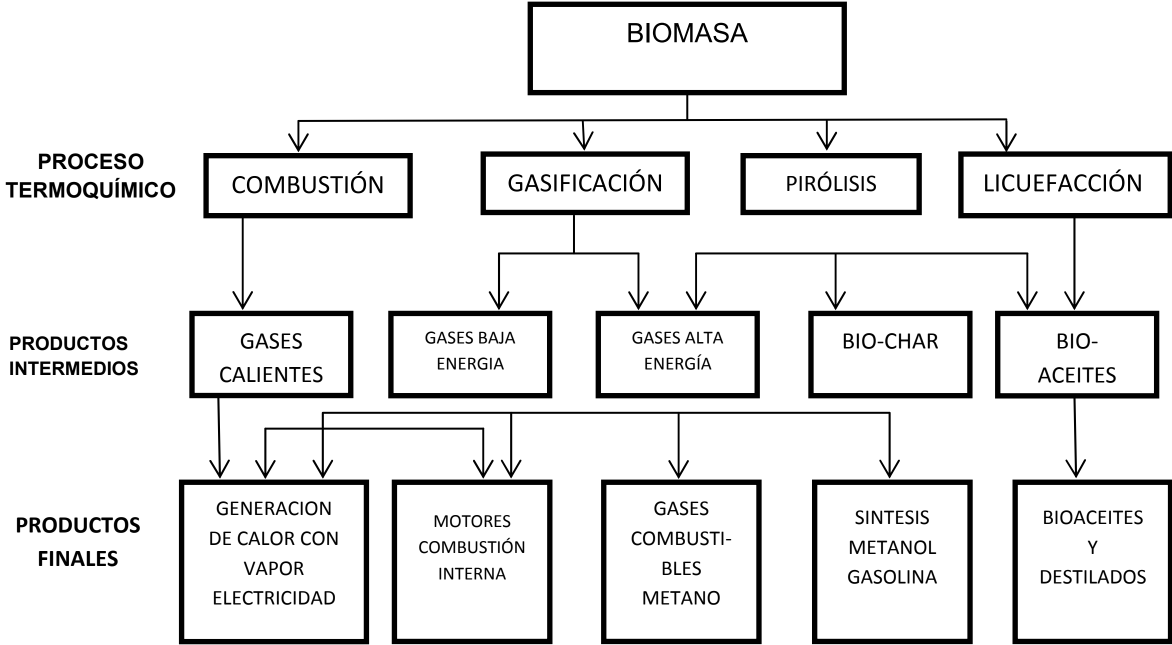


Figura 6- Esquema de los principales procesos termoquímicos y los productos intermedios y finales que se obtienen de ellos.

Otros procesos

- El tratamiento hidrotérmico (HTU: Hydro Thermal Upgrading): convierte la biomasa, en un ambiente húmedo a alta presión, en hidrocarburos oxigenados (tecnología desarrollada solo a nivel de planta piloto).
- Licuefacción: es la conversión de la biomasa, a baja temperatura y presiones elevadas de hidrógeno, en hidrocarburos líquidos y estables. El interés por la licuefacción es bajo debido a que los reactores y sistemas de alimentación de combustibles son muy complejos y económicamente menos rentables que los procesos de pirólisis.

1.4.2 PIRÓLISIS: DEFINICIÓN Y TIPOS

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650ºC) y en ausencia de oxígeno. Por su capacidad de tratamiento, es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables (22).

Desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo. Generalmente, se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (23).

Tabla 2- Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos (7).

PROCESO	TIEMPO DE RESIDENCIA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA (ºC)	PRODUCTOS
CARBONIZACIÓN	Días	Muy lenta	400	Bio-char
CONVENCIONAL	5-30 min	Lenta	600	Gas, líquido y biochar
RÁPIDA	0,5-5 SEG	Muy rápida	650	Bioaceites
FLASH (LÍQUIDOS)	< 1 seg	Rápida	< 650	Bioaceites
FLASH (GAS)	< 1 seg	Rápida	< 650	Químicos y gas
ULTRARÁPIDA	< 0,5 seg	Muy rápida	1000	Químicos y gas
VACIO	2-30 seg	Media	400	Bioaceites
HIDROPIRÓLISIS	< 10 seg	Rápida	< 500	Bioaceites
METANOPIRÓLISIS	< 10 seg	Rápida	> 700	Químicos

Los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis a vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis (tabla 2).

Pirólisis convencional

La pirólisis convencional tiene lugar a con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima entre 500-600ºC. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas.

Pirólisis rápida

Es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650ºC). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional.

La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados. A escala comercial solamente se ha logrado con reactores de lecho fluido y se han instalado plantas pilotos en varios lugares dentro de la Unión Europea. (25).

Flash pirólisis o pirólisis ultrarrápida

Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 ºC) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. Sin embargo, la flash pirólisis es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bioaceites. La conversión de la biomasa en aceite crudo puede tener una rendimiento de hasta el 70 %. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, aunque existen problemas en su uso debido a las propiedades físico-químicas intrínsecas de los aceites; una baja estabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico. En los procesos de flash pirólisis, las condiciones de operación se pueden variar, para favorecer la producción de gas (flash-gas) o de líquidos (flash-líquidos). La tabla 3 compara los rendimientos típicos de las fracciones obtenidas en los diferentes tipos de pirólisis.

Tabla 3-Comparación de rendimientos (expresados en % peso/peso) de las fracciones obtenidas (líquidos, char y gas) en función del tipo de proceso termoquímico (7).

PROCESO	RENDIMIENTOS (%)		
	LIQUIDOS	CHAR	GAS
PIRÓLISIS RÁPIDA	75	12	13
PIRÓLISIS CONVENCIONAL	50	20	30
CARBONIZACIÓN	30	35	35
GASIFICACIÓN	5	10	85

La pirólisis, es por tanto, un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y biocarbones.

1.5 PROCESO GRAUTHERMIC-BIO

El proceso GRAUTHERMIC-BIO (figura 7), es un desarrollo conjunto de la empresa ENRECO 2000 y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Conceptualmente, es un sistema de aprovechamiento energético de la biomasa mediante pirólisis. Desde un punto de vista de ingeniería de proceso, se basa en la utilización de reactores multi etapa, verticales, próximos unos entre otros, para el mayor aprovechamiento del calor. El calentamiento de los reactores es externo, mediante quemadores de propano de última generación, lo que permite la optimización de las mezclas gas/oxígeno y el ahorro de combustible. Las reacciones termoquímicas se llevan a cabo en ausencia de oxígeno, sin utilizar gases inertes como en la mayoría de los procesos pirolíticos. El proceso se caracteriza por tener una velocidad de calentamiento lenta, tiempo de residencia relativamente alto y temperaturas finales entre 400-600ºC. Por todo ello, el proceso GRAUTHERMIC-BIO es un típico proceso de pirólisis convencional.

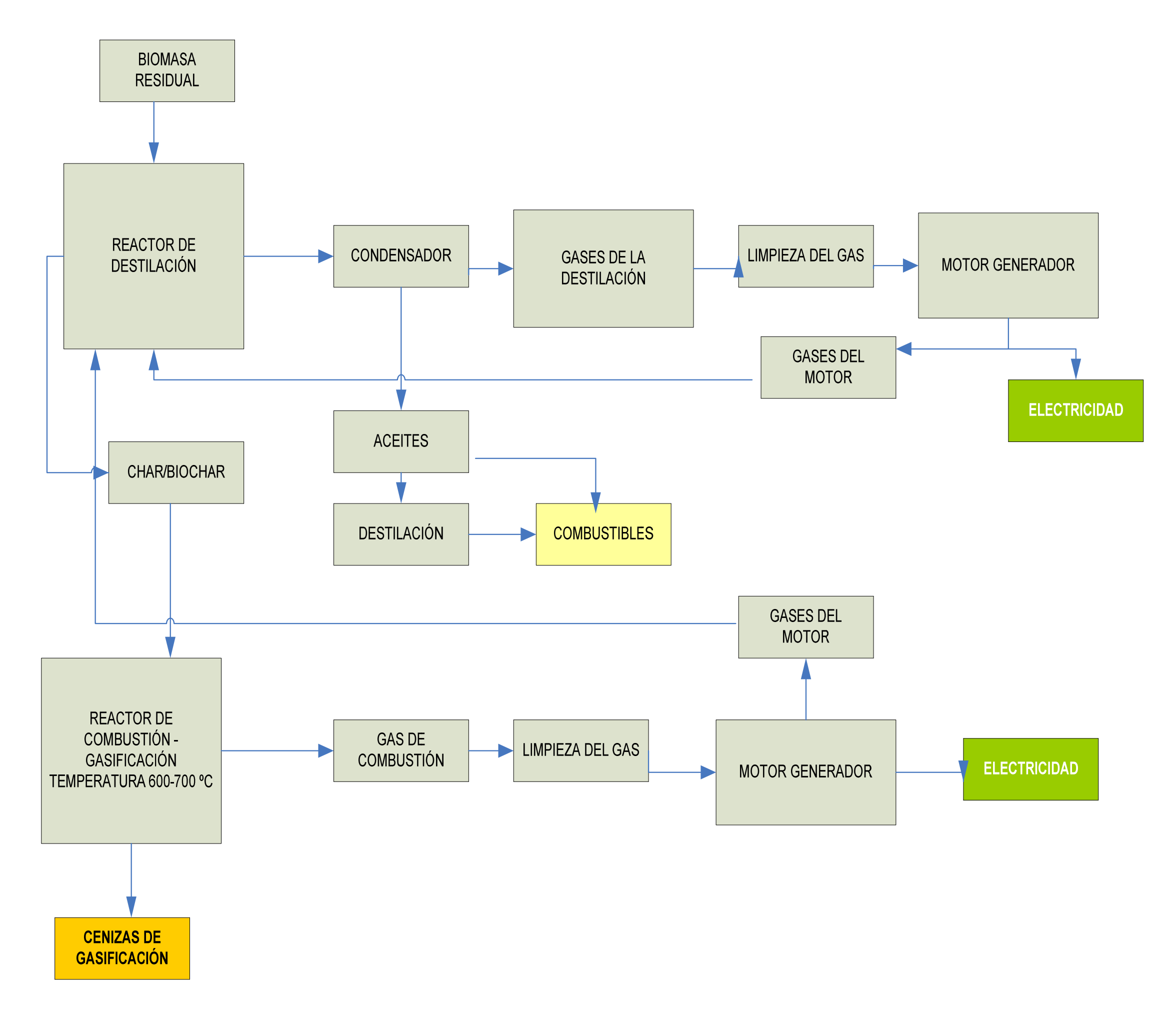


Figura 7- Esquema del proceso GRAUTHERMIC.

Los gases generados por la descomposición de la biomasa son llevados a un sistema de condensadores o tubos enfriados a temperaturas del orden de 5ºC. El enfriamiento de los gases, permite obtener una facción líquida o aceite (ácidos piroleñosos) y unos gases no condensables. Estos gases se pueden aprovechar para la producción de energía eléctrica mediante el uso de turbinas.

El residuo sólido del proceso denominado char o biochar puede ser destinado a otros usos, como agente secuestrados de toxinas en piensos para alimentación animal, fertilizantes de suelos, o puede ser incluso, gasificado dentro del reactor en una segunda etapa para obtener un gas de síntesis que también puede ser aprovechado energéticamente mediante el uso de motores generadores, dejando como residuo sólido final del proceso, las cenizas de la biomasa. En la figura 6 se recoge un esquema conceptual del proceso.

La tecnología GRAUTHERMIC-BIO se ha desarrollado a partir del año 2010 y en la actualidad es operativa una planta de tratamiento con capacidad para 10.000 t/año de biomasa residual. En este trabajo, se ha utilizado una planta piloto, similar a la tecnología industrial, a excepción del sistema de aprovechamiento eléctrico de los gases.

1.6 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA MADERA: FUNDAMENTOS

El conocimiento del comportamiento térmico de los tres componentes de la biomasa, es esencial para comprender mejor su conversión termoquímica. Estudios previos muestran que la pirólisis de la biomasa puede ser dividida en cuatro fases (18):

1. Evolución de la mezcla
2. Descomposición térmica de la hemicelulosa
3. Descomposición térmica de la celulosa
4. Descomposición térmica de la lignina

Esto sugiere que la pirólisis de cualquier biomasa puede ser considerada como la superposición de los comportamientos térmicos de los tres componentes.

Se ha demostrado, que la hemicelulosa es el primer componente en descomponerse, entre los 220-315ºC, dejando un residuo sólido del 20% en peso a los 900ºC. La descomposición térmica de la glucosa ocurre a temperaturas superiores, en un intervalo comprendido entre los 300-400ºC y prácticamente, se degradaba en totalidad, dejando un residuo sólido de aproximadamente un 7% en peso a los 400ºC. La lignina, tiene una descomposición progresiva, desde los 100ºC hasta los 900ºC, dejando un residuo sólido de aproximadamente un 47% en peso a los 900ºC. Las diferencias en la estructura y la composición química de los tres componentes permiten explicar los comportamientos térmicos diferentes entre ellos.

Por ello, la temperatura es uno de los factores más importantes en la distribución de los productos finales de la pirólisis. A mayor temperatura, algunas de las macromoléculas presentes en los líquidos y en el residuo sólido se rompen produciendo moléculas pequeñas, hidrocarburos ligeros y oxigenados y CO, CO_2 y H_2 que enriquecen la fracción gaseosa. Para maximizar el rendimiento de los aceites resultantes de la pirólisis de la biomasa, se requiere baja temperatura, alta velocidad de calentamiento y corto tiempo de residencia de la fase gaseosa en el interior del reactor. La producción de líquidos es máxima a temperaturas entre 450 y 550ºC (23)

1.7 FORMACIÓN DEL BIOCARBÓN

El biocarbón, biochar, o carbón vegetal se define como el residuo carbonoso que queda tras un proceso de pirólisis. La formación de carbón vegetal a partir de biomasa es compleja. Demirbas et *al.*, (2000) sugieren que los mecanismos/etapas de formación de biochar durante la pirólisis son (6):

a) Biomasa $\longrightarrow$ Agua + residuos no reactivos (Ec 1)

b) Residuo no reactivo $\longrightarrow$ (compuestos volátiles + gases)$_1$ + (Biochar)$_1$ (Ec 2)

c) (Biochar)$_1$(compuestos volátiles + gases)$_2$ + (Biochar)$_2$ $\longrightarrow$ (Ec 3)

En la etapa inicial (Ec. 1), se produce la eliminación de agua (humedad de la biomasa) y una cierta volatilización de compuestos. En la etapa intermedia (Ec.2), se produce el biocarbón primario (biochar)$_1$. Este biocarbón primario se origina tras una rápida volatilización de compuestos orgánicos, con la consiguiente generación de gases. En la etapa final (Ec. 3), el biocarbón primario se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo. Este residuo, se reordena formando el biocarbón secundario (biochar) o residuo final de la transformación térmica.(4).

El rendimiento en peso del biocarbón, depende de las condiciones y los parámetros de operación del proceso de pirólisis, de la temperatura final y de la composición de la biomasa. Este rendimiento disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura y la velocidad de calentamiento de la biomasa, al favorecerse de este modo la generación de gases y la formación de un carbón muy reactivo, de alta porosidad, que evoluciona hacia la formación de compuestos volátiles. En estas condiciones de rápido calentamiento, se ha comprobado además, que se produce un incremento en la formación de alquitrán o tar.(9).

Otro de los factores que afecta al rendimiento en biocarbón es la proporción entre los componentes de la biomasa (hemicelulosa/celulosa//lignina). El rendimiento en peso del biocarbón es menor en maderas con contenidos altos de celulosa.

Esto se atribuye al comportamiento de la celulosa durante la degradación térmica, que como se ha descrito anteriormente, apenas deja residuo carbonoso. Por el contrario, a mayores contenidos de lignina en la biomasa inicial mayor será el rendimiento en peso del biocarbón debido a la gran estabilidad térmica que presenta. Por lo tanto, bajas temperaturas de proceso, velocidad de calentamiento lenta y mayor contenido en lignina son los tres factores fundamentales que favorecen la producción de biocarbón en un proceso de pirólisis de biomasa (10).

1.8 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS ÁCIDOS PIROLEÑOSOS

Los líquidos que se obtienen en la pirólisis como consecuencia de la condensación de los gases del proceso, se les conoce con una gran variedad de términos; aceites pirolíticos, bioaceites, aceites biocombustibles, ácidos piroleñosos, líquidos de madera y destilados de madera (24). Los aceites obtenidos de la pirólisis de la biomasa son una mezcla compleja de diversos compuestos químicos, con elevado contenido de oxígeno, gran cantidad de moléculas de alto peso molecular y con una cantidad apreciable de agua. Los bioaceites contienen principalmente compuestos aromáticos, alifáticos, hidrocarburos y compuestos oxigenados como fenoles, furanos, alcoholes, ácidos, éteres, aldehídos, y cetonas (27). Los ácidos piroleñosos, están constituidos por dos fases líquidas de propiedades y composición química diferente:

- **Fase acuosa**: contiene gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular.
- **Fase no acusa**: contiene compuestos orgánicos insolubles y de alto peso molecular. A esta fase se la conoce como alquitrán o “tar” y contiene productos químicos de gran interés como los fenoles.

En la tabla 4 se recogen algunos de los compuestos principales de los bioaceites en función de las materias primas de las que provienen (26).

Tabla 4- Algunos componentes de los ácidos piroleñosos en función de la materia prima de la que derivan (26).

Compuestos derivados de la celulosa/ hemicelulosa	Compuestos derivados de la lignina
Ácido acético	2-metoxifenol
Furfural	2-metoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol
Hidroxiacetaldehído Acetol Levoglucosano	2,6-dimetoxifenol Fenol

En la tabla 5 se comparan las características físico-químicas de los ácidos piroleñosos con los de los derivados combustibles del petróleo (8).

Tabla 5- Comparación de las propiedades físico-químicas de los ácidos piroleñosos y de los combustibles derivados del petróleo (8).

Propiedades	Bio-combustible	Combustible derivado del petróleo
Contenido en agua (% p/p)	15-30	0,1
pH	2.5	
Composición elemental (%)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Cenizas	0-0,2	0,1
PCI (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidad a 773 K (cP)	40-100	180
Sólidos (%p)	0,2-1	1
Residuo de la destilación	Más de 50	1

Cada uno de los compuestos presentes en los ácidos piroleñosos se forman por la descomposición de la celulosa/ hemicelulosa o la lignina. En general, los bioaceites se componen de 20-25% de agua, 20-25% de compuestos derivados de la lignina, insolubles en agua, cuyos compuestos mayoritarios son los metoxifenoles, 5-12% de ácidos orgánicos, siendo el ácido acético el componente principal, 5-10% de hidrocarburos no polares, 5-10% anhidroazúcares y un 10-25% de otros compuestos oxigenados (27).

Estos ácidos, pueden ser utilizados como sustitutos de los combustibles procedentes del petróleo. Se ha demostrado su eficiencia en la combustión en motores ligeramente modificados, si bien, también se han puesto de manifiesto los problemas que plantea su utilización como consecuencia de sus propiedades físico-químicas, principalmente su elevada acidez y su alto contenido en agua.

1.8.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS PIROLEÑOSOS EN RELACIÓN A SU UTILIZACIÓN COMO BIOCOMBUSTIBLES

Contenido en agua

Los ácidos piroleñosos tienen un contenido aproximado en agua de un 30 % en peso, como consecuencia de la humedad original de la biomasa y también de la deshidratación de la celulosa y hemicelulosa. El contenido en agua de los bioaceites no puede ser eliminado por métodos tradicionales como la destilación.

Desde el punto de vista de su empleo como combustible, su presencia disminuye el poder calorífico, la densidad de energía y la temperatura de inflamación, lo que puede provocar dificultades de ignición. Sin embargo, por otra parte, el agua reduce la viscosidad y aumenta la fluidez, lo que favorece la combustión y la atomización de los ácidos piroleñosos en los motores (8).

Contenido en oxígeno

El contenido en oxigeno de los ácidos piroleñosos es, normalmente, de 35-40 % distribuidos en más de 300 compuestos, cuyo naturaleza depende de la fuente de biomasa y del proceso pirolítico utilizados para su generación (8). El elevado contenido en oxigeno es una de las principales diferencias entre los ácidos piroleñosos y los combustibles fósiles y es la causa de que los ácidos piroleñosos tengan alrededor de un 50% menos de densidad de energía que los combustibles convencionales y también, que sean inmiscibles con los hidrocarburantes convencionales, lo que limita su uso (28).

Viscosidad

La viscosidad de los ácidos piroleñosos puede variar entre 25cSt y 1.000cSt y depende de la naturaleza química de la materia prima usada, el contenido de agua del aceite, la cantidad de compuestos ligeros existentes en los ácidos, la estabilidad térmica, el craqueo catalítico y del tiempo de envejecimiento.

La elevada viscosidad de los ácidos piroleñosos es debida al alto peso molecular de algunos de los compuestos derivados de la lignina. La densidad en estos casos es mucho mayor (1150 a 1300 Kg/m^3) que el petróleo derivado de los aceites hidrocarbonados. Una viscosidad elevada afecta a las bombas, tuberías y condiciona las temperaturas de operación. Desde un punto de vista de su empleo como combustible, la viscosidad tiene un efecto significativo sobre la calidad de la atomización de los inyectores de spray, con el subsiguiente impacto sobre la eficacia de la combustión y las emisiones (28).

Acidez

Los ácidos piroleñosos tienen una gran cantidad de ácidos carboxílicos, ácido acético y fórmico principalmente, lo que hace que los valores de pH sean bajos, del orden de 2-3 unidades (29). Esta acidez le confiere propiedades corrosivas frente a los metales, afecta al diseño de las instalaciones de pirólisis y condiciona su utilización como biocombustible, exigiendo procesos de tratamiento posteriores a su obtención pirolítica.

Poder calorífico

El valor calorífico inferior (PCI) de los ácidos piroleñosos varía entre 16-19 MJ/kg, lo que representa aproximadamente el 60 % del poder calorífico de los hidrocarburantes convencionales. Esto es debido su alto contenido en oxígeno, presencia de agua y mayor densidad.

Cuando la materia prima utilizada es madera y residuos agrarios, el poder calorífico puede alcanzar los 20 MJ/kg, obteniéndose un rendimiento del 70-80 % respecto al de los combustibles derivados del petróleo (30).

Cenizas

El porcentaje de cenizas de los bioaceites normalmente es inferior a 0,2%. La presencia de cenizas en los bioaceites puede causar erosión, corrosión, y problemas de paradas en los motores y válvulas e incluso deterioros, cuando el contenido en cenizas es superior a 0,1% en peso. Además, la presencia de metales alcalinos en las cenizas, más específicamente, el sodio y el potasio, son responsables de la formación de depósitos sólidos y de fenómenos de corrosión a altas temperaturas. El calcio, también presente en las cenizas, es responsable de la formación depósitos duros (28).Estas características sugieren que el empleo como biocombustible de los ácidos piroleñosos, debe de estar condicionado a la modificación de sus propiedades, mediante etapas posteriores, que eliminen los efectos perjudiciales de los ácidos. A pesar de lo descrito anteriormente, los ácidos piroleñosos son una fuente potencial de numerosos productos químicos de interés comercial, lo que les otorga valor añadido, más allá de su empleo como combustible.

1.9 CARACTERÍSTICAS Y FORMACIÓN DE LOS GASES

Los principales gases producidos en la pirólisis o en la degradación termoquímica de la biomasa son monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e hidrógeno (H_2) y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y vapor de agua (31).La formación de estos gases, se produce a través de una serie de etapas, entre las que se incluyen:

<u>1º Formación de metano a partir del carbono del biochar</u>:

$$C + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4 \qquad \text{(Ec. 4)}$$

<u>2º Formación de óxidos a partir del carbono del biochar</u>:

$$C + O_2 \longleftrightarrow CO_2$$
$$C + CO_2 \longleftrightarrow 2CO \qquad \text{(Ec. 5)}$$

<u>3º Formación de H_2 y CO a partir del carbono del biochar</u>:

$$C + CO_2 + H_2O \longleftrightarrow CO + H_2 \qquad \text{(Ec. 6)}$$

Estas reacciones de naturaleza endotérmica, generan un gas denominado de síntesis (mezcla de CO y H_2) (Ec. 6), que puede ser utilizado como combustible gaseoso. Esta descrito en la literatura (10), que la hemicelulosa produce mayor rendimiento de CO_2, la celulosa de CO y la lignina de H_2 y CH_4.

2 OBJETIVOS

El presente trabajo es un estudio de la pirólisis de la madera de abeto del género *Abies alba sp*., en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400-600ºC, mediante la aplicación del proceso GRAUTHERMIC-BIO.

Los objetivos son:

1. Estudiar la influencia de la temperatura en la distribución (rendimiento) de las diversas fracciones obtenidas en el proceso.

2. Caracterizar los productos obtenidos en función de la temperatura de pirólisis

3. Desarrollar una ruta de procesamiento de los ácidos piroleñosos con el objetivo de obtener un producto que pueda ser utilizado como biocombustible.

4. Estudiar las posibles aplicaciones del biocarbón obtenido en el proceso.

3 MATERIALES Y METODOS

3.1 MATERIA PRIMA

La materia prima utilizada para este trabajo, es una madera residual de abeto del género ***Abies alba sp***, procedente de procesos de laboreo de montes del pirineo catalán (figura 8).El género ***Abies alba sp***, pertenece al grupo de las gimnospermas o coníferas, la madera procedente de las coníferas se denomina habitualmente "madera blanda", en contraposición de la "madera dura" procedente de angiospermas o árboles frondosos. Las maderas blandas se caracterizan por tener un contenido en celulosa y hemicelulosa mayor que el de las maderas duras.



Figura 8- Zona de procedencia de la madera de *Abies alba* utilizada en el presente trabajo.

Como etapa previa a la pirólisis, la madera fue triturada en un molino de mandíbulas hasta alcanzar un tamaño entre 2-5 cm de longitud y 1 cm de grosor (figura 9).Las muestras de madera utilizadas en este trabajo, se obtuvieron mediante cuarteos sucesivos, partiendo de una masa de 500 kg de madera recogidos a lo largo del año 2012



Figura 9- Imagen de la madera de abeto después de la trituración.

3.2 PLANTA PILOTO DE LA PIRÓLISIS

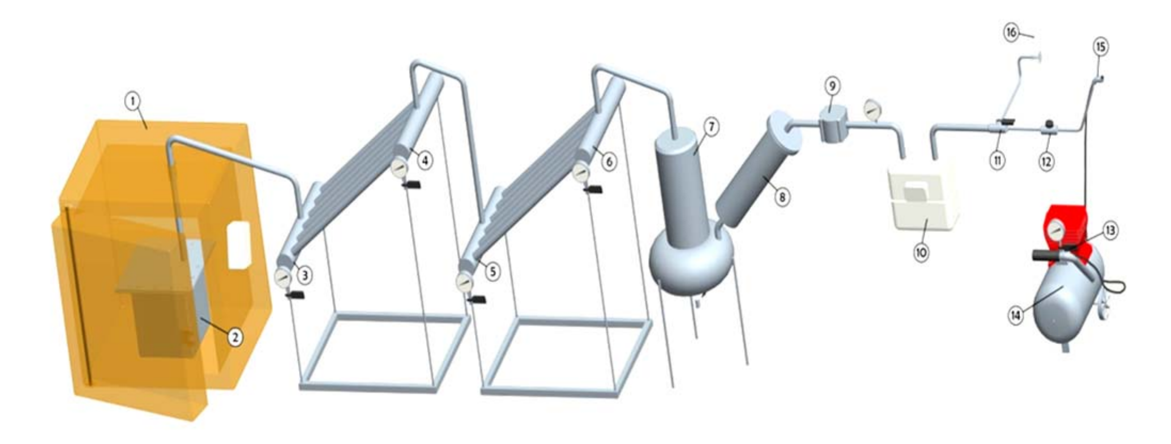
La pirólisis de la biomasa se estudió a nivel de planta piloto. Para ello, se desarrolló y construyó una instalación, bajo el concepto del proceso GRAUTHERMIC-BIO ya descrito anteriormente. La instalación, estaba constituida fundamentalmente por un reactor, un sistema de calentamiento y una serie de módulos de enfriamiento y condensación de los gases generados en el proceso. La Figura 10 recoge un esquema del dispositivo experimental utilizado.

La instalación está compuesta por un horno de mufla [1] que aloja en su interior un reactor de acero de 20 cm x 20 cm x 24 cm, de 9,6 litros de capacidad [2]. El reactor dispone de una tapa atornillada que permite el sellado del mismo. La pirólisis se realiza por tanto sin aporte de ningún gas, ya sea inerte (N_2) o de reacción (O_2). En la parte superior del reactor, existe un orificio de salida de los gases generados, conectado al sistema de enfriamiento y condensación. En la parte inferior del mismo, se coloca un termopar que permite medir la temperatura interior del reactor.

Los gases que abandonan el reactor se hacen circular a través de una serie de cuatro condensadores en serie [3 a 6] constituidos cada uno de ellos por un tubo de acero inoxidable de 40,5 cm de longitud y 60 mm de diámetro exterior de longitud, inclinado 15º sobre su plano horizontal. Esta inclinación permite recoger los líquidos producidos como consecuencia del enfriamiento de los gases. Cada condensador dispone de un termómetro que permite medir la temperatura del líquido. Existen cuatro salidas para la recogida de los aceites.

Los gases no condensados que abandonan el cuarto condensador, se conducen a una torre de enfriamiento [7] por la que circula agua a presión. Del enfriamiento de estos gases, se puede obtener una última fracción de aceites. Los gases fríos se limpian en un filtro de carbono activo [8] y un filtro que elimina las posibles partículas sólidas contenidas en el gas [9] antes de entrar en un medidor de caudal de gas, calibrado a 0,3 atmósferas [10]. La regulación de la presión de los gases se logra mediante una válvula reguladora [12]. Los gases, se conducen por una tubería que dispone de un bypass [11], lo que permite obtener muestras representativas para su posterior análisis mediante el acoplamiento de bolsas TEDLAR [16]. Finalmente, los gases se mezclan con aire, proporcionado con un compresor [14] y se queman en una antorcha [15].

Muestras de aproximadamente 3kg de biomasa se introdujeron en el reactor que se calentó sucesivamente a las temperaturas de 400,500 y 600ºC. Se recogieron los aceites obtenidos a las diferentes temperaturas de trabajo en cada uno de los cuatro condensadores. Los aceites se mezclaron para obtener una muestra media y se pesaron para determinar su rendimiento. Al mismo tiempo, se recogieron muestras de gas a lo largo del tiempo de reacción. Una vez enfriado el reactor, se sacó el residuo carbonoso y se pesó. En cada ensayo se realizó un balance de materia, obteniendo el peso de los gases producidos en cada caso por diferencia entre el peso inicial y la suma de los pesos de aceites y residuo carbonoso.



1 - Horno de Tª controlada	11 - Bypass
2 - Reactor	12 - Válvula de regulación de presión
3 - 6 Columnas de destilación	13 - Válvula de aporte de aire
7 - Torre de enfriamiento de los gases	14 - Compensador
8 - Filtro de carbón activo	15 - Antorcha de combustión
9- Filtro gas	16 - Bolsas Tedlar
10 - Caudalímetro de gases	

Figura 10- Esquema de la instalación de destilación a escala piloto

3.3 MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS Y ANALÍTICOS

La tabla 6 recoge un resumen de los métodos de análisis físico-químicos realizados a la madera inicial, biocarbones, bioaceites y gases obtenidos después del proceso de pirólisis llevado a cabo en la planta piloto a cada temperatura de trabajo.

Tabla 6- resumen de los análisis físico-químicos realizados a la madera inicial, biochar, aceites y gases

BIOMASA INICIAL	
Análisis inmediato	Humedad (UNE32001) Cenizas (UNE32004) Materia volátil (UNE32019)
Composición elemental	Contenido en C, H, N, S y cenizas
Poder calorífico superior (PCS)	
Contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina	
Análisis termo gravimétrico	
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	
Estudio de la micro estructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	

BIOCARBÓN

Análisis inmediato	Humedad (UNE32001) Cenizas (UNE32004) Materia volátil (UNE32019)
Composición elemental	Contenido en C, H, N, S y cenizas
Estructura porosa	Superficie específica Volumen total de poros

Estudio de la micro estructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)
Composición mineralógica mediante difracción de rayos X

ACEITES

Composición elemental	Contenido en C, H, N, S y cenizas

Densidad
Viscosidad
Punto de ignición
Número total ácido (TAN)

Especiación por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS)

GASES

Especiación y cuantificación mediante cromatografía de gases con detector de Conductividad Térmica (TCD)

3.3.1 INSTRUMENTACIÓN

Análisis inmediato

Humedad (UNE32001)

1. Bandeja de chapa esmaltada o galvanizada
2. Estufa
3. Balanza con sensibilidad de 0.05 g
4. Cápsula de acero inoxidable
5. Desecador con gel de sílice

Cenizas (UNE32004)

1. Cápsula de porcelana
2. Balanza con sensibilidad de 0.0001 g
3. Horno eléctrico

Materia volátil (UNE32019)

1. Horno eléctrico
2. Crisol de cuarzo cilíndrico
3. Desecador con gel de sílice
4. Cronómetro

Análisis elemental (C, H, N, S, O y cenizas)

1. Balanza con sensibilidad de 0.0001 g
2. Homogeneizador de muestras
3. Micro analizador LECO CHNS modelo 932
4. Horno LECO modelo VTF900 (contenido de oxígeno)
5. Termo balanza LECO. Modelo TGA601

Poder calorífico superior (PCS)

1. Bomba adiabática IKA-WEEME modelo C4000

Análisis termo gravimétrico

1. Analizador térmico diferencial equipado con una termo balanza SETARAM modelo Sensys Evolution

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

1. Ioduro de Cesio (marca comercial, grado de pureza)
2. Espectrofotómetro NICOLETT modelo Magna 750
3. Balanza con sensibilidad de 0.0001

Estudio de la micro estructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

1. Microscopio electrónico de barrido Hitachi modelo S 2100 con sistema de adquisición digital de imágenes Rontec Scanvision 1.2

Estructura porosa

1. Equipo COULTER modelo SA3100.

Estructura mineralógica mediante difracción de rayos X

1. Difractómetro BRUKER XRD modelo D8 Discover

Densidad

1. Densímetro METTLER TOLEDO modelo Densito 30 plus

Viscosidad

1. Viscosímetro THERMO SCIENTIFIC modelo Haake 1 plus

Punto de ignición

1. STANHOPE-SETA modelo Seta flash serie 3 plus

Número total de ácidos (TAN)

1. Valorador potenciométrico automático KEM modelo AT-500N
2. Solución estándar de hidróxido de potasio, calidad de análisis de la marca Fluka

Especiación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

1. SHIMADZU GCMS modelo QP2010
2. Columna TRB-5MS
3. Inyector automático AOC-20i
4. Diclorometano de calidad SPS de la marca ROMI

Especiación y cuantificación mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica

1. Cromatógrafo HEWLETT-PACKARD modelo 5890, con detector de Conductividad Térmica (TCD)

3.3.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA

Análisis elemental

Humedad: La humedad total se determinó de acuerdo a la norma UNE3200. La determinación se llevó a cabo en dos etapas:

- **Secado en aire** para determinar la humedad de imbibición de la muestra. Para ello, se esparce de forma uniforme en un lecho de profundidad no mayor de18 mm y se pesa. El recipiente se seca calentándolo suavemente a una temperatura de 45ºC durante 1 hora. Posteriormente, se realiza la pesada de la bandeja y por diferencia se determina la humedad de imbibición.
- **Secado en estufa** para determinar la humedad higroscópica. Se introducen 10 g de muestra en la cápsula de porcelana y se calienta, destapada, en una estufa a 105-110ºC, hasta constancia de peso. La humedad higroscópica será la diferencia entre el peso inicial y el peso final. La suma de la humedad de imbibición y la humedad higroscópica nos proporciona la humedad total.

Cenizas: Se determinó según la norma UNE32004. Para ello, se pesaron de 1 a 2 g. de la muestra, previamente secada al aire y pasada por un tamiz de 0,2 mm. Se colocó la cápsula en el horno frío y se elevó la temperatura hasta 500ºC en 30 minutos. Después se continuó el calentamiento hasta una temperatura final de 815±10ºC, en otro período adicional de 30 a 60 minutos hasta peso constante. La diferencia del peso inicial y final es el peso en cenizas de la muestra.

Materia volátil: Se determinó de acuerdo a la norma UNE 32019 por diferencia entre el peso inicial y el peso final. En un crisol calcinado, se pesó 1 g. de muestra previamente secada al aire y pasada por un tamiz de 0,2 mm. Posteriormente, se introdujo el crisol en un horno a la temperatura de 900º± 10ºC y se mantuvo a esa temperatura durante 7 minutos.

Análisis elemental y peso de cenizas:

Composición elemental (***contenidos en C, H, N y S***) se realizó en un micro analizador, mediante combustión con oxígeno puro de la muestra a 1050ºC.

- **La determinación directa de O** se llevó a cabo pirolizando las muestras a 1350ºC, en un horno LECO modelo VTF900 acoplado al analizador elemental.
- La determinación **del peso de cenizas** se realizó mediante el cálculo del porcentaje de residuo generado en una atmosfera de aire a 850ºC a una velocidad de 7ºC/ min en una termo balanza LECO, modelo TGA601.

Análisis de poder calorífico: se determinó utilizando una bomba adiabática. La muestra sólida en forma de pastilla se colocó en una cámara donde se efectúo una combustión de oxígeno a elevada presión (30 bares). La camisa adiabática de agua absorbe el calor generado por el combustible. Debido a que los gases producidos durante la combustión se encuentran a temperaturas bastante bajas y el ensayo se lleva a cabo a alta presión, la mayor parte del agua condensa, por lo que se determina el poder calorífico superior (PCS).

El poder calorífico inferior (PCI) a volumen constante, se calculó a partir del valor del poder calorífico superior mediante la expresión (Ec.7):

$$PCI = (PCS-206[H]) [(100-MT)/ (100-M)] – 23 MT \quad (Ec.7)$$

Siendo [H] el contenido en hidrógeno, expresado en % ms, MT el porcentaje de humedad que se tiene en cuenta para el cálculo y M el porcentaje de humedad de la muestra analizada.

Análisis termo gravimétrico de la biomasa: la termo gravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando ésta es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una ganancia o una pérdida de masa, según si existe o no una reacción química con la atmósfera envolvente.

Para el estudio de la reactividad, solo se consideraron los biocarbones obtenidos a temperatura de pirólisis de 600ºC. La reactividad se estudió mediante termogravimetría (TG). Para ello, muestras representativas del biocarbón se calentaron hasta 700ºC con una velocidad de calentamiento de 10ºC/min en atmósfera de oxígeno (20 ml/min) en un analizador térmico diferencial SETARAM modelo Sensys Evolution. Se registraron las curvas DTA, TGA y DTG y a partir de ellas, se determinó el intervalo de combustión, la temperatura de ignición, volatilización y combustión y el contenido en cenizas después del calentamiento lineal no isotérmico.

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR): se basa en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula.

Se pesaron 10 mg de madera y se mezclaron con ioduro de cesio (ICs), en una proporción 1:10.La mezcla se prensó para obtener una pastilla homogénea. Se midieron las bandas del espectro de IR, estudiándose la región comprendida entre los 4000 y 500 cm^{-1} con un espectrofotómetro NICOLETT modelo Magna 750.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): un haz de electrones acelerados barre una muestra con propiedades conductoras, para ello la muestra es recubierta con una capa de carbón o metal como el oro. El detector acoplado al sistema mide la cantidad de electrones enviados y arroja la intensidad de la zona de la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones.

El estudio de la micro estructura de los biocarbones y la madera inicial se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi 2100 con sistema de adquisición digital de imágenes Rontec Scanvision 1.2.y resolución teórica de 6 nm. La madera inicial fue metalizada con oro para hacerla conductora, mientras que los biocarbones, debido al alto contenido en carbono se observaron directamente en el microscopio.

Estructura porosa: El área superficial, el volumen y distribución del tamaño de poros se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de gases a fin de cubrir los intervalos de micro, meso y macro porosidad**.** La estructura porosa se estudió mediante adsorción de N_2 a 77ºK. Para determinar la superficie específica (S_{BET}) y el volumen total de poros, se utilizó un equipo COULTER modelo SA3100. Las muestras se desgasificaron previamente a 200ºC durante 5 horas a 10^{-4} torr.

Estructura mineralógica mediante difracción de rayos X: la composición mineralógica de los biocarbones se determinó mediante difracción de RX. Para ello se utilizó un difractómetro BRUKER XRD modelo D8 Discover, con un paso de 0.03 2º grados y un tiempo de adquisición de 5 s por paso.

Densidad: se determinó con un densímetro METTLER TOLEDO modelo Densito 30 plus, calibrado antes de cada determinación con agua destilada de referencia. Las medidas de cada densidad se realizaron por sextuplicado.

Viscosidad: se determinó mediante un viscosímetro THERMO SCIENTIFIC modelo Haake 1 plus. Las medidas se realizaron a 20ºC y a 40ºC utilizando para ello un baño termostatizado. Las medidas se realizaron por sextuplicado.

Punto de ignición (flash point): se realizó mediante un equipo STANHOPE-SETA modelo Seta flash serie 3 plus. Se utilizó el método de la copela cerrada, siguiendo la Norma ASTM D1655.

Número total de ácido (TAN: Total Acid Number): se determinó mediante un valorador potenciométrico automático KEM modelo AT-500N, con dos electrodos, de referencia y de vidrio. Como agente valorante se utilizó una solución estándar de KOH (F=1). El número total ácido expresa los miligramos de KOH 0.1M (F=1) necesarios para neutralizar 1 ml de muestra.

Especiación mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS): las muestras analizadas se diluyeron previamente en diclorometano y se inyectaron de inmediato en el cromatógrafo de gases-masas. Las diluciones realizadas estaban comprendidas entre 40 y 42 mg/ml. Se inyectaron 0,1 µl de cada muestra. El análisis se realizó en un equipo SHIMADZU GCMS-QP2010. Las condiciones analíticas fueron:

Fase estacionaria	HP-5MS (5% fenil-metilpolisiloxano)
Longitud de la columna	30 metros
Diámetro interior de la columna	0,25 mm
Espesor de la fase estacionaria	0,25 µm
Caudal del gas portador	1,2 ml/min de He
Condiciones de inyección	Divisor de flujo 1:100
Temperatura del inyector	300ºC
Temperatura de la línea de transferencia	300ºC
Temperatura de la fuente	270ºC
Temperatura del horno	40ºC a280ºC
Barrido de pesos moleculares	50 a 400 uma
Rampa de calentamiento	40ºC durante 10 min Rampa 5ºC/min hasta 280ºC 10 min. a 280ºC

Especiación y cuantificación mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD)

El análisis cromatográfico de la composición de los gases, se realizó en un cromatógrafo HEWLETT-PACKARD 5890, con detector de Conductividad Térmica (TCD) y en dos columnas de relleno. Las condiciones de operación fueron las siguientes

Columna 1	Porapak N (3 metros x 1/8”)
Temperatura inicial del horno	50ºC (5 minutos)
Velocidad de calentamiento	10ºC/minuto
Temperatura final del horno	185ºC
Temperatura del detector	300ºC
Gas portador, caudal	He, 28 ml/minuto
Columna 2	Tamiz Molecular 13x (0,90 metros x 1/8”)
Temperatura del horno, isoterma	50ºC
Temperatura del detector	300ºC
Gas portador, caudal	He, 30 ml/minuto

La cuantificación de la composición de los gases se llevó a cabo mediante un calibrado individual de los mismos, realizado a partir de mezclas patrones. La composición química de las mezclas patrones fue la siguiente.

Componente	Patrón 292851	Patrón 4994
CH_4	20,04	19,999
CO	3,01	-
CO_2	10,01	-
O_2	1,99	-
H_2	56,9	-
N_2	-	68,008
$C_2 H_6$ (etano)	-	2,000
C_2H_4 (etileno)	-	1,999
C_3H_8 (propano)	-	1,999
C_3H_6 (propileno)	-	0,999
C_4H_{10} (n-butano)	-	1,999
C_4H_8 (1-buteno)	-	0,995
C_4H_{10} (isobutano)	-	1,999

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 BIOMASA INICIAL

4.1.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA BIOMASA INICIAL

La tabla 7 muestra la composición química de la madera de abeto. La celulosa, es su componente principal, con un contenido del 52% en peso.

Tabla 7- Componentes de la madera de abeto expresada en % peso.

Hemicelulosa (% peso)	Celulosa (% peso)	Lignina (% peso)	Fracción Extraíble (% peso)	Cenizas (% peso)
15,0	52,1	29,9	2,4	0,5

En la Tabla 8 aparecen los resultados de la composición elemental, humedad, cenizas, materia volátil y poder calorífico.

Tabla8: Composición elemental, cenizas y matera volátil y poder calorífico

Humedad (% peso)	Materia volátil (% peso)	Cenizas (% peso)	C (% peso)	H (% peso)	N (% peso)	S total (% peso)	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
14,41	78,67	0,39	51,21	6,35	0,23	0	4748	4437

Las propiedades físico-químicas de la biomasa, principalmente, contenido en humedad (intrínseca y extrínseca), poder calorífico, carbono fijo y materia volátil, contenido en cenizas, contenidos en metales alcalinos y relación celulosa/hemicelulosa/lignina, son los factores que mayor influencia tienen en la composición y el rendimiento de las fracciones obtenidas durante el proceso de conversión térmica (12).

La Figura 11 muestra espectro de IR de la madera de abeto. En comparación, se han representado los espectros de otras maderas. Se observa una banda intensa y ancha a 3440 cm^{-1}, característica de grupos hidroxilo (-OH), presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. La absorción a 2920 cm^{-1} indica la presencia de vibraciones características de enlaces C-H. La presencia de bandas en la región entre 1700-1760 cm^{-1} se deben a la presencia de grupos carbonilos, ácidos, carboxílicos, anhídridos, ésteres y carbonatos orgánicos, presentes en los tres componentes.

La banda de intensidad media-alta que aparece a 1652 cm^{-1} es debida a la absorción de agua y la presencia de amidas queda reflejado por la aparición de bandas en la región entre 1600-1663 cm^{-1}

Las bandas de intensidad media localizadas en la región comprendida entre 1100 y 1500 cm^{-1} indican la presencia de anillos aromáticos, característicos del esqueleto de la lignina, así como la serie de enlaces que incluyen C-H, C-O-C, C-O y C-C. La presencia de bandas en el rango de 1260-1270 cm^{-1} y 1330-1375 cm^{-1} indica la presencia de grupos guaiacoles y siringoles típicos de la lignina.

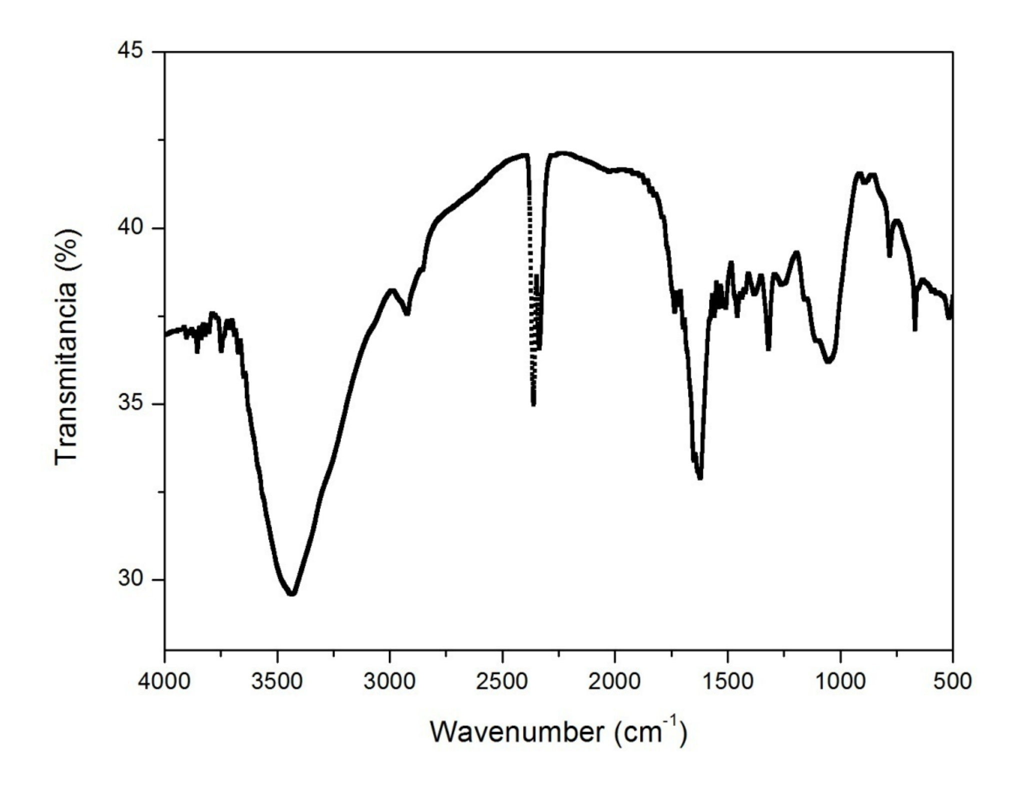


Figura 11- Espectro FTIR de la madera de abeto y su comparación con los espectros FTIR de otras maderas.

4.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA BIOMASA

La Figura 12 muestra las curvas TGA (análisis termo gravimétrico) y DTG (curva derivada) obtenidas en el calentamiento en atmósfera inerte de una muestra representativa de madera de abeto, molida a un tamaño de partícula inferior a 40 µm y convenientemente homogeneizada. La temperatura máxima de los picos (T_{max}), y la pérdida de masa se recogen en la tabla 9.

Tabla 9.- Resultados obtenidos en el estudio de la descomposición térmica de la madera de abeto mediante técnicas de termo gravimetría.

Pico	T_{max} (º C)	Pérdida de masa (%)
1	75,9	7,2
2	338,6	53,6
3	537,1	25,4

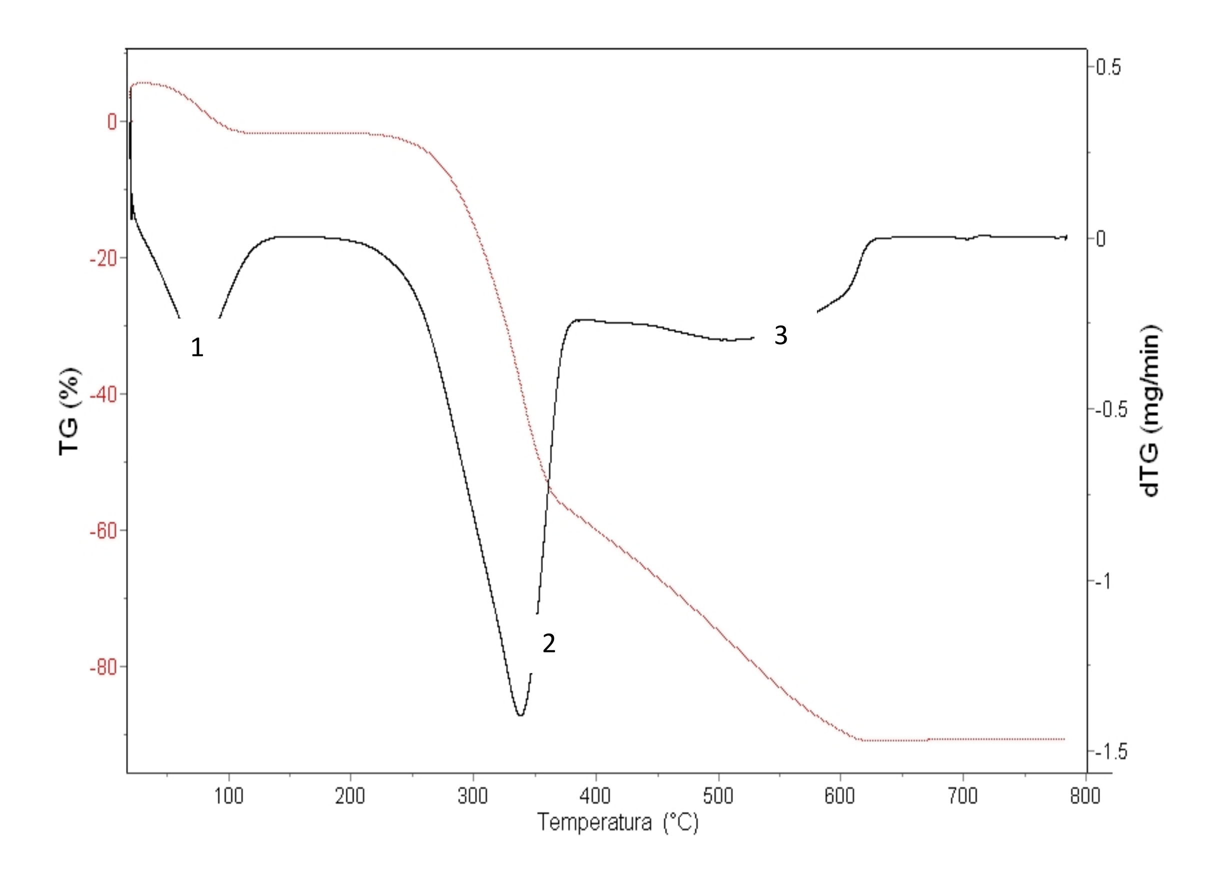


Figura 12-Curvas DTG y TGA de la descomposición térmica de abeto.

Los resultados muestran la aparición de un primer pico endotérmico a una temperatura máxima (T_{max}) de 78,0ºC debido a la eliminación de agua (humedad). Un segundo efecto endotérmico se produce a T_{max} = 338,5ºC, debido a la degradación térmica de la celulosa y de la hemicelulosa, que se producen simultáneamente. Finalmente, un tercer efecto endotérmico tiene lugar a T_{max} = 537,1ºC y corresponde a la descomposición de la lignina. La mayor pérdida de masa se produce coincidiendo con el segundo de los efectos indicados y equivale a un 53,6%. La pérdida total de peso es del 96,1% en peso.

4.2 PIRÓLISIS: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS RENDIMIENTOS EN PESO DE BIOCARBÓN, BIOACEITES Y GASES

La tabla 10 recoge los resultados (expresados en % peso) obtenidos en el balance de masas del proceso de termólisis a escala planta piloto en función de la temperatura de pirólisis. Gráficamente se representan en la Figura 12.

Tabla 10- Balance de masas (expresado en % p/p) de las fracciones obtenidas del proceso de pirólisis en función de la temperatura

Temperatura (º C)	400	500	600
Aceites	52,8	49,1	45,5
Biocarbón	26,4	24,4	23,6
Gases	20,8	26,5	30,9

Los resultados muestran un incremento en la producción de gases al aumentar la temperatura de pirólisis y en consecuencia, una disminución en el rendimiento en peso de biocarbón y aceites. El aumento de la temperatura produce el craqueo de las moléculas orgánicas existentes en el gas de pirólisis, favoreciendo la formación de compuestos de menor peso molecular que constituyen los gases no condensables.

Al mismo tiempo, un incremento de la temperatura favorece la descomposición térmica del biocarbón, mediante las transformaciones señaladas en el apartado 1.9. La temperatura es por lo tanto, uno de los factores que más afectan al rendimiento y a la distribución de los productos finales de la pirólisis (24).

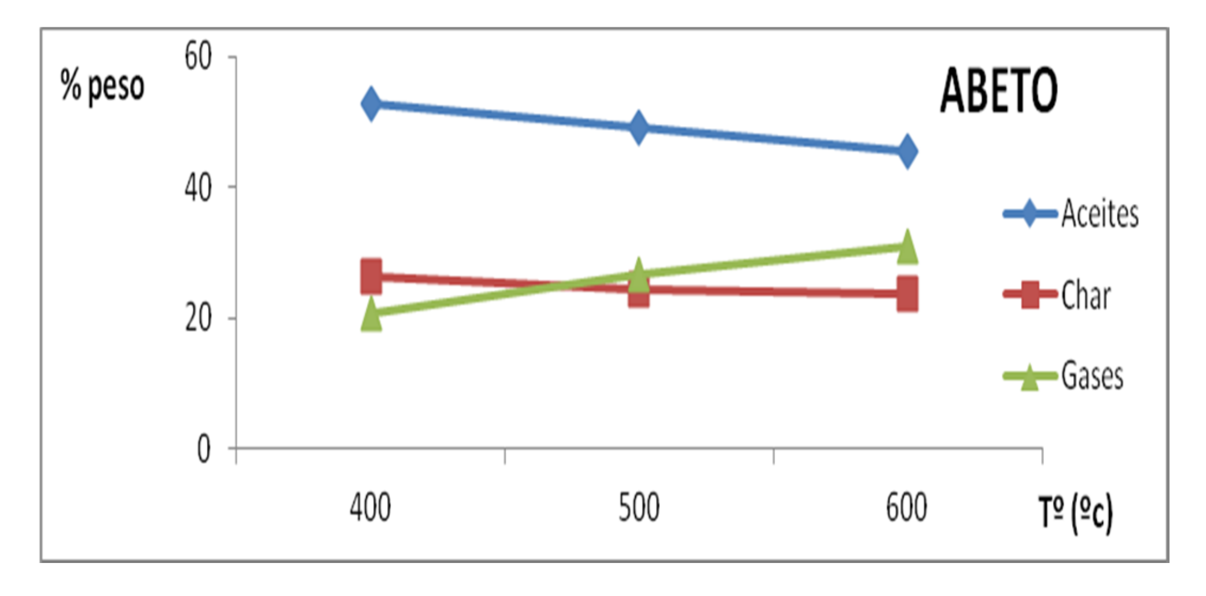


Figura 13-Variación del rendimiento en peso en función de la temperatura, de los productos obtenidos en la pirólisis de la madera de abeto.

Estos resultados son coherentes con los que aparecen en la literatura, referidos a procesos de pirólisis de biomasa. Orfao et *al*. (1999) al estudiar la pirólisis de madera de pino, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 900ºC, pusieron de manifiesto que el aumento de la temperatura produce un incremento del rendimiento de la fracción gaseosa y una disminución del rendimiento de sólidos, rendimiento que se estabiliza por encima de los 600ºC.

La fracción líquida (figura 13) tiene un rendimiento máximo a 400ºC, lo que sugiere que por encima de esta temperatura, la fracción de gas aumenta su peso a expensas del craqueo de los compuestos presentes en los líquidos y la volatilización de los componentes de biocarbón (33).

4.3 BIOCARBON

4.3.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL RENDIMIENTO EN PESO

La variación del rendimiento en peso del biocarbón en función de la temperatura se muestra en la figura 14. Se observa un descenso del rendimiento al aumentar la temperatura. La degradación térmica del biocarbón ocurre a través de dos tipos de reacción:

- Un proceso gradual de degradación, descomposición y carbonización lenta, a bajas temperaturas
- Volatilización rápida, acompañada de la formación de compuestos volátiles y gases a temperaturas más elevadas.

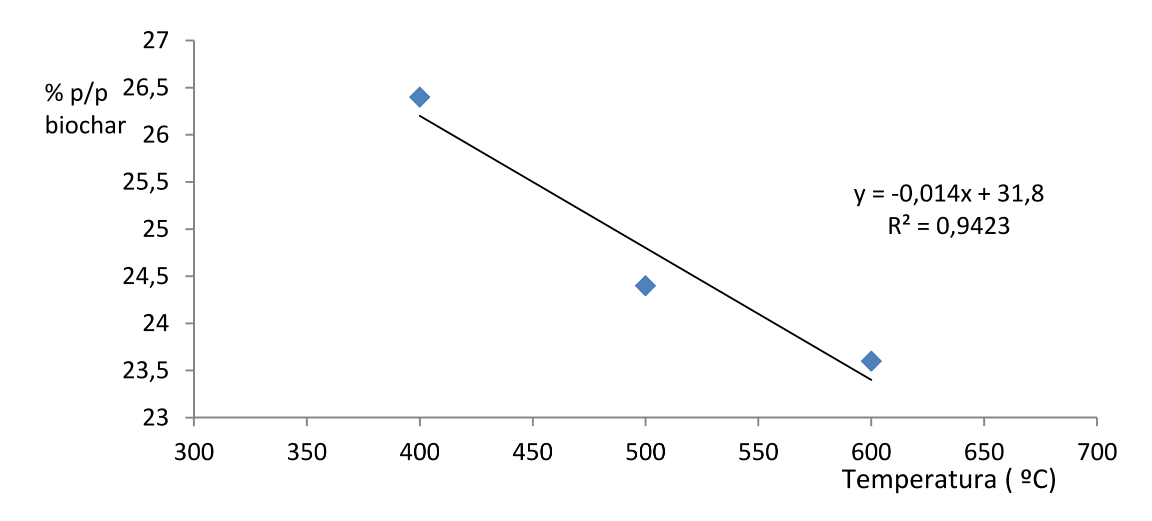


Figura 14- Relación entre el rendimiento en peso del biocarbón y la temperatura de experimentación.

Al aumentar la temperatura, se favorece la rápida volatilización, lo que concuerda con el aumento en la producción de gases ya comentado anteriormente. Por otra parte, la velocidad de calentamiento lenta utilizada en los experimentos de pirólisis, favorece la descomposición térmica de la celulosa, hemicelulosa y lignina (34).

4.3.2 CARACTERRÍSTICAS FÍSICO-QUIMICAS DEL BIOCARBÓN

En la tabla 11 se recogen los resultados del análisis inmediato, elemental y el poder calorífico en función de la temperatura de pirólisis.

Las moléculas que constituyen la biomasa se craquean liberando compuestos volátiles cuando se someten a efectos térmicos. Un incremento de la temperatura refuerza este fenómeno, lo que explica el descenso del contenido de la materia volátil (del 27,6 % a 400ºC a 7,9% a 600º) y el aumento en el contenido de carbono, que pasa de 80,8% en el biochar obtenido a 400ºC a 92% en el obtenido a 600ºC. El poder calorífico del biocarbón, se incrementa con la temperatura de pirólisis, pasando de 7277 kcal/kg en el biocarbón obtenido a 400 ºC a 8347 kcal/kg en el obtenido a 600ºC. Esta evolución, ha sido ya descrita en otros trabajos de pirólisis de biomasa (35).

Tabla 11- Composición química de los biocarbones en función de la temperatura.

Tª (ºC)	Humedad (% p.)	Materia volátil (% p)	Cenizas (% p)	C (% p)	H (%p)	N (%p)	S total (%p)	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
400	2,49	27,64	1,44	80,82	3,30	0,48	0	7277	7115
500	1,24	14,63	1,69	88,96	3,36	0,52	0	8185	8020
600	1,31	7,91	1,87	92,04	2,62	0,59	0,02	8347	8218

Se observan incrementos en los contenidos en carbono, cenizas y l poder calorífico al aumentar la temperatura, como consecuencia del proceso de carbonización. El contenido en hidrógeno, disminuye. El biocarbón obtenido a 600ºC, se caracteriza por un contenido muy elevado en C (92,04%) y bajo contenido materia volátil (≈ 8%).

La tabla 12 recoge una clasificación básica de carbones según la American Standard Testing and Materials (ASTM).

Tabla 12- Clasificación ASTM de los carbones.

CLASE	C (% peso)	MATERIA VOLÁTIL (% peso)	PCS (kcal/kg)
Antracita	(86-98)	(2-14)	(<8000)
Bituminoso	(69-86)	(14-31)	(5000-9000)
Lignito	(<69)	(>31)	(<5000)

El lignito es el carbón de más bajo rango al tener un contenido en carbono y un poder calorífico muy bajo. El carbón bituminoso es el carbón de uso más extendido en las calderas de generación de energía eléctrica. La antracita es el carbón con mayor poder calorífico y el de más alto rango, su alto contenido en carbono y su bajo contenido en materia volátil hacen que queme con llama corta y limpia.

Comparando los valores de las tablas 11 y 12, se observa que el biocarbón obtenido a 400ºC, presenta contenidos en carbono, materia volátil y poder calorífico equivalentes al carbón bituminoso, lo que le convierte en una materia prima ideal para el uso en calderas de generación eléctrica. En cambio, los biocarbones obtenidos a 500 ºC y 600ºC resultan ser similares a la antracita.

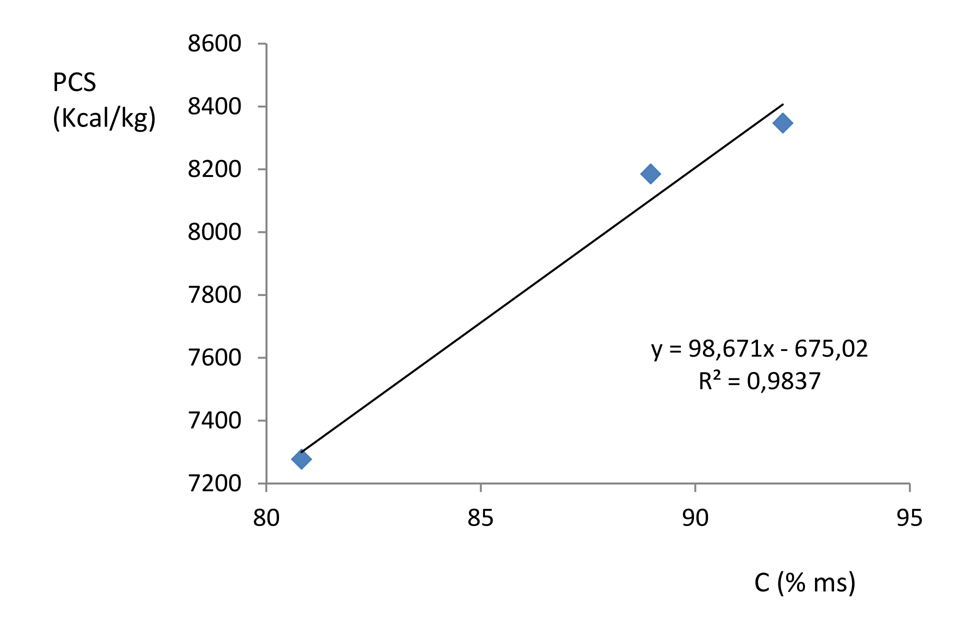


Figura 15- Relación entre el contenido de carbono del biochar y el poder calorífico superior (PCS).

Un incremento de la temperatura de pirólisis, mejora la calidad de los biocarbones al reducirse la cantidad de compuestos volátiles y aumentar la concentración de carbono y el poder calorífico.

La relación entre el contenido en carbono y el poder calorífico para los diferentes biocarbones obtenidos a las distintas temperaturas de trabajo, se recoge en la figura 15. Se observa una correlación lineal (R^2= 0,9837) entre el contenido en carbono y el PCS, y entre el rendimiento en peso del biocarbón y el contenido en carbono (R^2= 0,9999), cuya relación aparece representada en la figura 16.

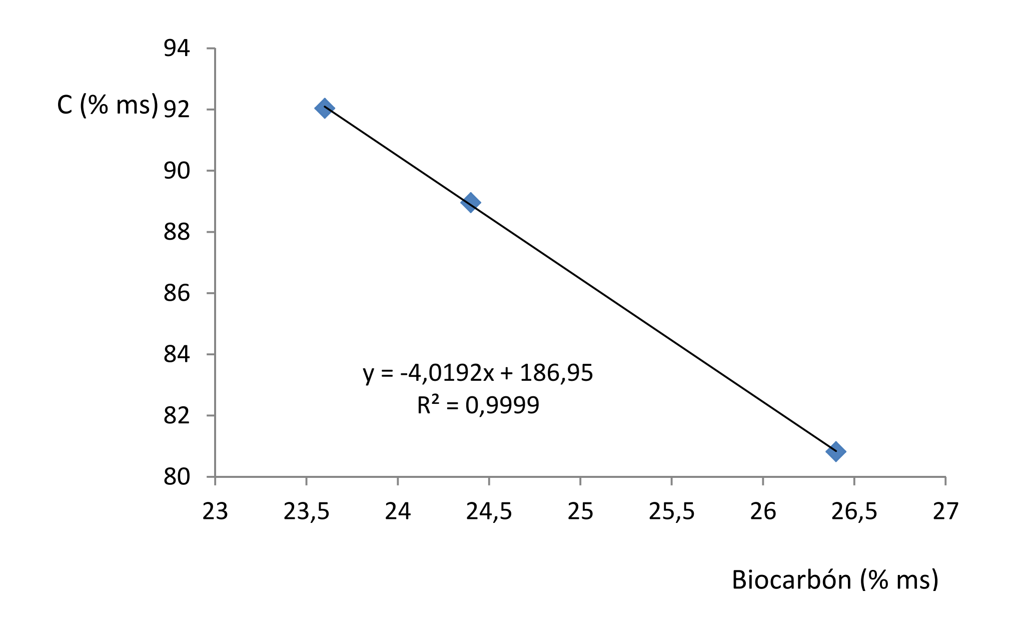


Figura 16- Relación entre el contenido de carbono (% ms) y el rendimiento de biocarbón (% ms) en la pirólisis de la madera de abeto.

4.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Una de las características típicas que se observan en el biocarbón es el aumento gradual de la aromaticidad al aumentar la temperatura de pirólisis. La biomasa, tiende a sufrir transformaciones estructurales que conducen a la formación de anillos aromáticos al aumentar la temperatura de pirólisis. A medida que aumenta ésta, se observa una disminución de las proporciones atómicas H/C y O/C en comparación con la biomasa inicial. La biomasa inicial se caracteriza por una relación atómica relativamente alta de H/C (≈0,12) y O/C (≈0,77) y una aromaticidad baja en comparación con el biocarbón, que presenta una relación H/C y O/C bajas (0,00035 y 0,05, respectivamente) y en consecuencia, una aromaticidad alta. Este hecho se puede observar al estudiar la estructura cristalina de los biocarbones mediante Difracción de Rayos-X.

La Figura 17 muestra el difractograma de RX del biocarbón de abeto, obtenido en la pirólisis a 600ºC, comparándolo con los difractogramas de otros biocarbones obtenidos a la misma temperatura de pirólisis. El difractograma del biocarbón de abeto, muestra una estructura cristalina amorfa, con los picos del C-grafito claramente representados, característicos de una estructura aromática.

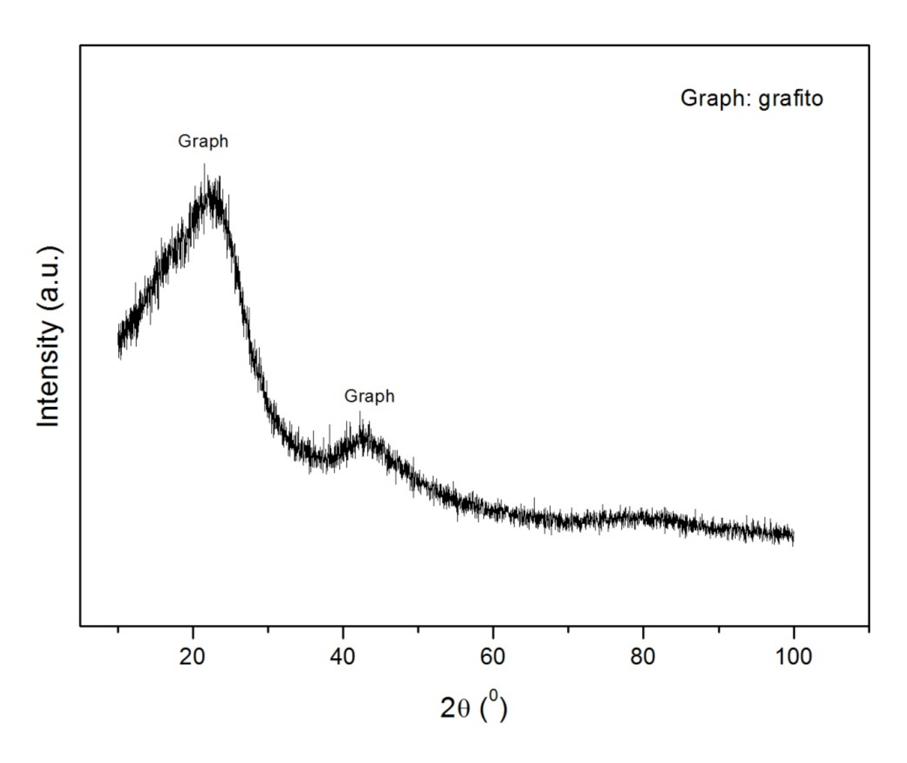


Figura 17.- Difractogramas de RX del biocarbón de abeto obtenido en la pirólisis a 600ºC.

4.3.4 PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS BIOCARBONES

La tabla 13 resume las propiedades texturales de los biocarbones obtenidos a partir de la madera de abeto en función de la temperatura de pirólisis.

Tabla 13- Características texturales de los biocarbones obtenidos en función de la temperatura de pirólisis.

T º (ºC)	BP ($cm^3 g^{-1}$)	Won ($cm^3 g^{-1}$)	E ($kJmol^{-1}$)	Lo (nm)	Si (m^2g^{-1})	Se (m^2g^{-1})	SBET* ($m^2 g^{-1}$)	Stop [averigüe]* ($m^2 g^{-1}$)
400	0,05	0,05	16,.2	> 2	-	2	124	51
500	0,09	0,09	13,1	> 2	-	2	199	91
600	0,17	0,16	24,7	0,82	390	3	405	374

BP: volumen total de poros; Won: volumen de micro poros; Lo: tamaño medio de los micro poros; Si: superficie micro porosa; Se: superficie externa (no micro porosa);* Stop [averigüe]: Ssuperficie específica total estimada por distintos métodos = [S_{DR} + Comp. + S_{DFT}]/3. Puede considerarse como una buena estimación de la superficie específica real.

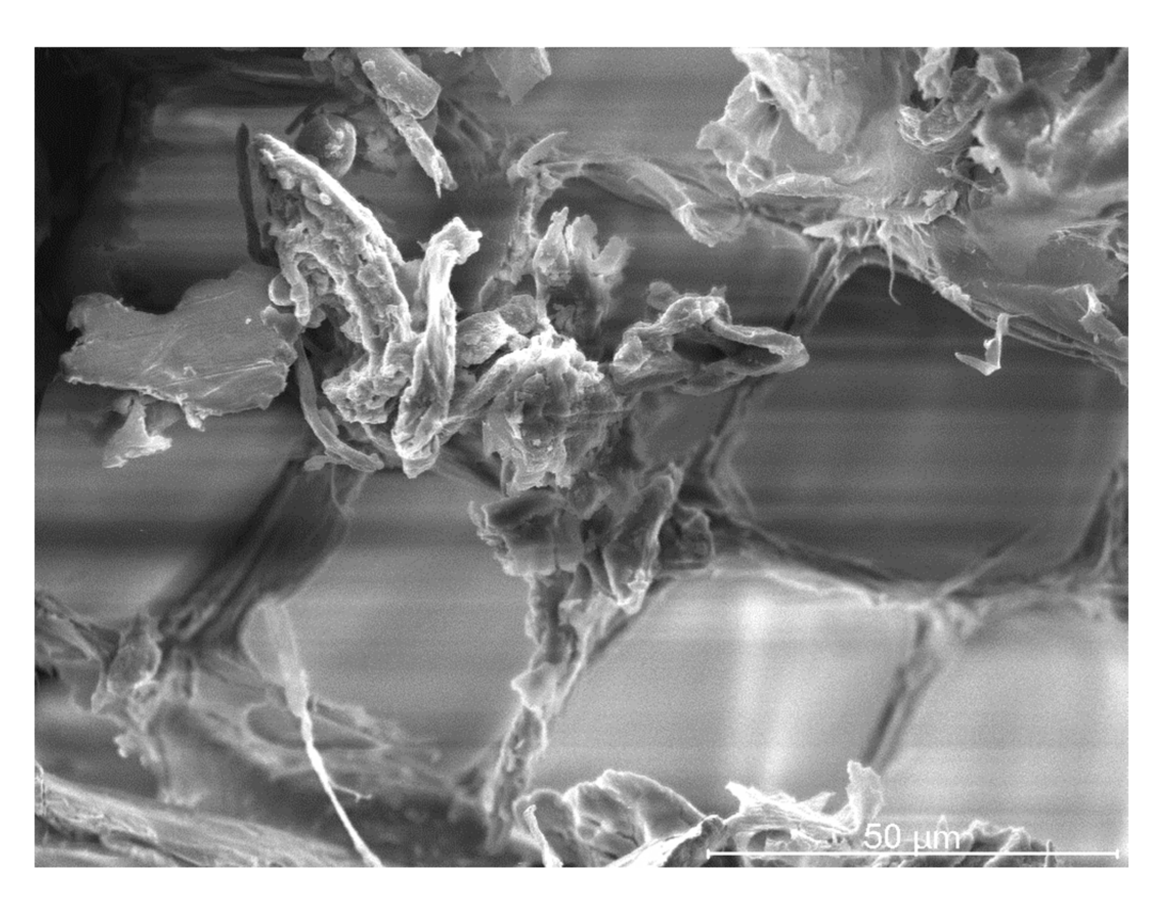


Figura 18.-Imagen SEM de un corte transversal de la madera inicial de abeto.

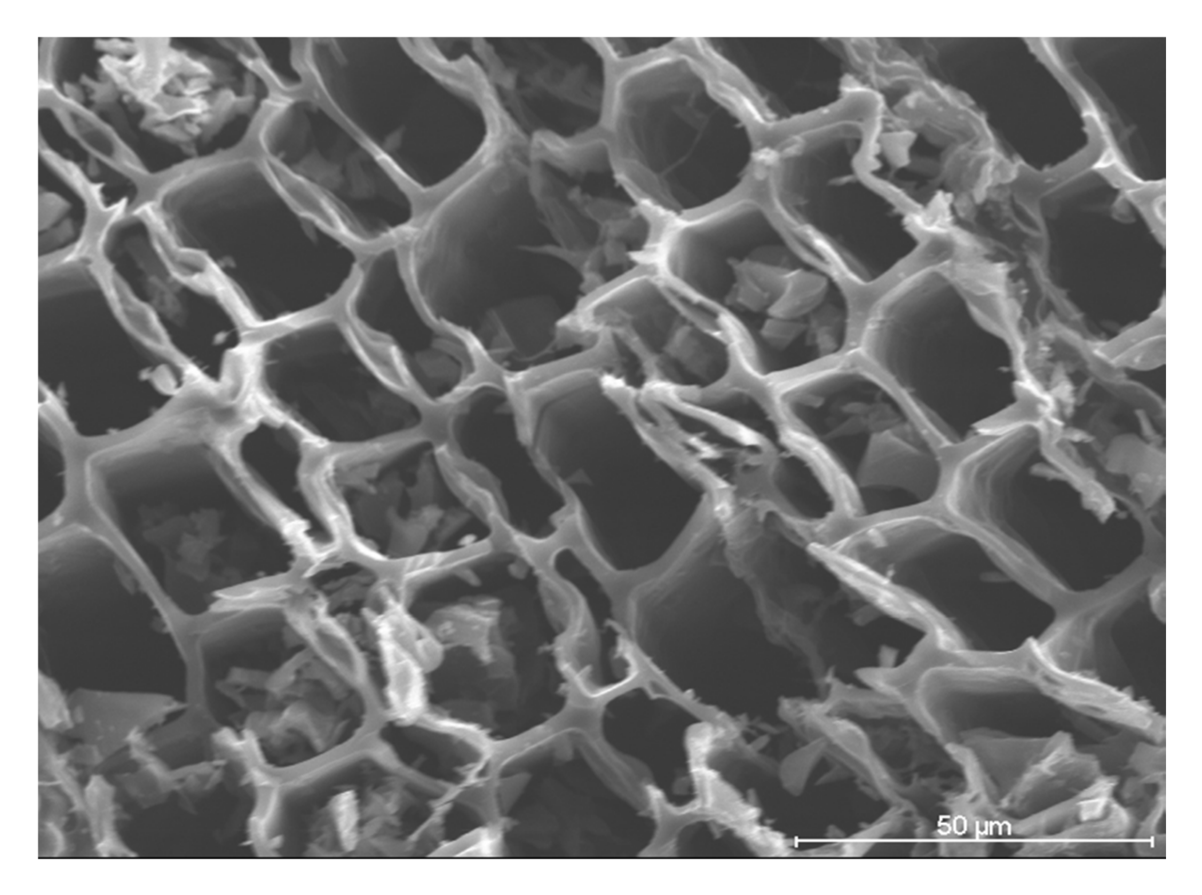


Figura 19- Imagen SEM de un corte transversal de biocarbón de abeto obtenido en la destilación a 600ºC.

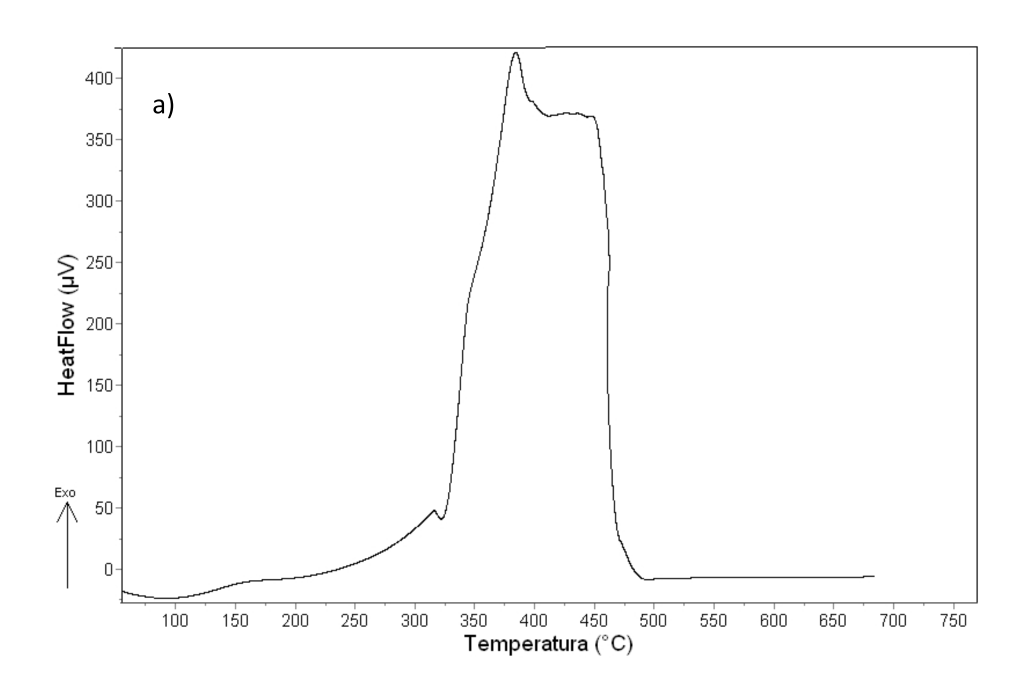
Los resultados de la Tabla 13 muestran un incremento del volumen total de poros y microporos así como de la superficie específica, al aumentar la temperatura de pirólisis. Este incremento es coherente con la variación del contenido en materia volátil ya discutida anteriormente. Las figuras 18 y 19 muestran imágenes obtenidas mediante SEM de un corte transversal de la madera inicial (Figura 18) y del biochar obtenido a 600ºC (Figura 19).

En la figura 18 se observa la lámina media (LM), pared primaria (PP), pared secundaria (PS) y el lumen (L) o espacio intercelular. En la Figura 19, las estructuras anteriores se han degradado significativamente como consecuencia de la destrucción de los compuestos peptídicos, celulosa y la hemicelulosa. La pared secundaria sufre una degradación menor al tener un mayor contenido en lignina y celulosa cristalizada que debido a su organización tienen una estabilidad térmica mayor. La morfología del biocarbón, muestra grandes cavidades que constituyen la estructura porosa del material

4.3.5 ANÁLISIS DE LA COMBUSTIÓN DE LOS BIOCARBONES

La Figura 20a muestra la curva DTA obtenida en la combustión del biocarbón (pirólisis a 600ºC) en presencia de O_2. En la curva, aparecen claramente diferenciadas las siguientes zonas:

- **A**: De eliminación de agua y quimio- adsorción de oxígeno (< 150ºC).
- **B**: De volatilización y combustión (entre 218-403ºC).
- **C**: De combustión del char (303-493ºC).
- **D**: Burn-off (566-700ºC).



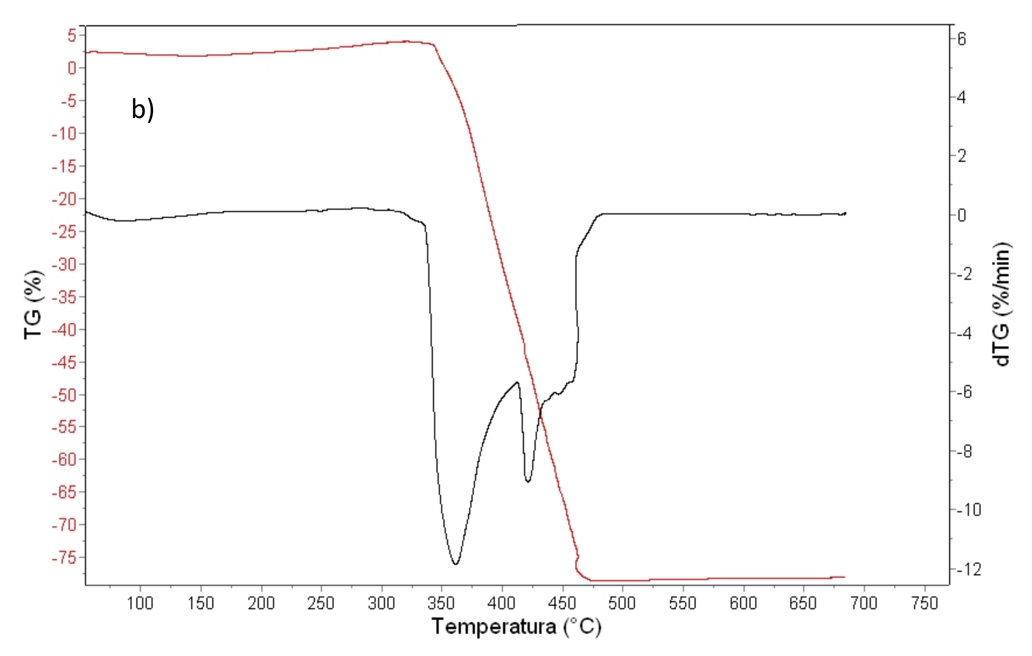


Figura 20.- Curvas DTA (a), TGA y DTG (b) de la combustión del biocarbón obtenido a 600ºC en atmósfera de oxígeno.

La curva DTA muestra, fundamentalmente, un pico exotérmico, ancho e intenso entre las temperaturas de inicio (T_s) y final (T_{ec}) de combustión (Figura 20a). El intervalo de combustión es ligeramente inferior al de los carbones tradicionales, que suelen presentar intervalos más amplios (340-680ºC), dependiendo de sus características (38). La energía asociada al proceso de combustión (A) es de 1,3 $x10^4$ µV.s.mg^{-1}, valor comparable a los determinados por otros autores en la combustión de diversos tipos de carbones (valores comprendidos entre 1,1-1,2$x10^4$ µV.s.mg^{-1}).Los resultados del estudio de las curvas TGA/DTG (Figura 19b) se muestran en la tabla 14.

Tabla 14- Parámetros característicos de la combustión del biocarbón (pirólisis a 600ºC) obtenidos a partir de las en las curvas TGA y DTA.

T_{sh} (ºC)	T_{ec} (ºC)	Intervalo de Combustión (ºC)	A (µVsmg^{-1})	Ignición	Volatilización y Combustión		Combustión del char		Residuo de la Combustión† (% ms)
				T (ºC)	Intervalo Temp. (ºC)	Temp. Máx. (ºC)	Intervalo Temp. (ºC)	Temp. Max (ºC)	
230,2	482,4	252,2	1,3x10^4	343	218-403	367	403-493	422	20,5

(T_{sh} = temperatura incial de combustión; T_{ec} = temperatura final de combustión; A = Área bajo la curva); † Determinado en la curva TGA (Figura 19b)

La temperatura de ignición es de 343ºC y la temperatura máxima de combustión de 422ºC. Estas temperaturas son ligeramente inferiores a las características de diversos carbones bituminosos, que suelen tener una temperatura de ignición entre 355-460ºC y una temperatura de máxima de combustión que varía entre (375-446ºC.) (37).

El residuo de la combustión representa un 20,5% en peso respecto de la masa inicial. Este resultado es comparable con las pérdidas de masa de algunos carbones, que dejan residuos de combustión comprendidos entre el 10-40%. La combustión del biocarbón, es similar a la de otros tipos de biomasas y en general, el proceso de combustión sería asimilable al de la mayor parte de los carbones naturales La descomposición completa del biocarbón se produce a 473ºC.

4.3.6 APLICACIONES DE LOS BIOCARBONES

Obtención de carbones activos mediante activación física con CO_2

A partir del biocarbón obtenido en la pirólisis a 600ºC, se preparó un carbón activo para comprobar la viabilidad de su obtención a mayor escala y estudiar sus propiedades texturales, comparándolas con otros carbones activos obtenidos de otras biomasas. La activación consistió en el calentamiento del biocarbón a 800ºC en atmósfera de CO_2 durante 6,5 h. La reactividad y el grado de quemado (Burn-off) se recogen en la tabla 15.

Tabla 15- Resultados de la activación del biocarbón obtenido en la pirólisis a 600ºC

Temperatura (ºC)	Reactividad (% h^{-1})	Burn off (%)[1]
600	6,0	39,0

"Burn off", calculado sobre masa de carbono libre de cenizas

Tabla 16- Características texturales de los carbones activos derivados del abeto, huesos de aceituna (OS) y cáscara de almendra (AS).

Carbones Activos/Propiedades	Abeto	OS80051	AS800 36	AS700 39	AS700 50
b.o. (%)	39	51	36	39	50
V_p ($cm^3 g^{-1}$)	0,45[(1)]	-	-	-	-
W_o ($cm^3 g^{-1}$)	0,32	0,43	0,33	0,43	0,43
L_o(nm)	0,82	1,23	0,95	1,20	1,17
S_{mi} ($m^2 g^{-1}$)	780	699	695	717	735
S_e ($m^2 g^{-1}$)	15	98	67	81	81
$S_{totDR} = S_{mi}+S_e$	795	797	762	798	816
S_{comp} ($m^2 g^{-1}$)	759	-	-		-
Superficie específica total S_{av} ($m^2 g^{-1}$)	790	-	-	-	-
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	815	1079	909	831	1090
S_{DFT} ($m^2 g^{-1}$)	525	-	-	-	-

Siendo:V_p = Volumen total de poros estimado a partir del volumen adsorbido a un a presión relativa p/p_o =0.95; W_o = volumen de microporos (< 2 nm); L_o = Anchura media de los microporos; S_{mi} = superficie microporosa; S_e = superficie externa (no microporosa); S_{totDR} = superficie total estimada a partir de $S_{mi}+S_e$; S_{comp} = superficie total calculada mediante la comparación de nuestra isoterma con la de un carbono no poroso; S_{av} = superficie total estimada a partir del valor medio de los calculados por distintas técnicas [S_{totDR}+ S_{comp}]/2. La S_{BET} no se tiene en consideración porque se trata de materiales con supermicroporos (> 1.2 nm) y en estos casos, la ecuación BET sobreestima el valor de la superficie total.

La Tabla 16 resume las características texturales del carbón activo, comparándolas con las propiedades texturales de otros carbones activos procedentes de huesos de aceituna (OS) y cáscara de almendra (AS), utilizados como carbones activos de referencia.

Comparando los resultados, se observa que el biocarbón derivado del abeto presenta unas propiedades texturales comparables con los de referencia por lo que la obtención de carbones activos puede ser una alternativa muy interesante para los biocarbones obtenidos en la pirólisis de la madera de abeto.

Biocarbones como absorbentes de toxinas en alimentación animal

Una de las aplicaciones de gran valor añadido es la utilización de biocarbones en alimentación animal (38-39). Generalmente, los carbones utilizados para este fin, se producen comercialmente a partir de materiales con un alto porcentaje de carbono, principalmente residuos lignocelulósicos como madera, cáscaras y huesos de frutas, etc. La selección del precursor se basa, fundamentalmente, en los siguientes criterios:

- La posibilidad de conseguir un buen material para la aplicación específica.
- Bajo contenido en material inorgánico (cenizas).
- Disponibilidad y coste.

Estos materiales, se obtienen por calentamiento del precursor en una atmósfera sin oxígeno a temperaturas entre 400 y 700ºC. El proceso incluye la pirólisis de las cadenas hidrocarbonadas y la eliminación de especies no carbonosas. Se obtiene un residuo sólido formado mayoritariamente de carbono y que presenta una estructura porosa poco desarrollada. Las características del precursor y las condiciones de carbonización controlan el rendimiento del proceso y tienen un gran efecto sobre la estructura porosa del biocarbón final.

En la Figura 21 se incluyen imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de un biocarbón obtenido a partir de madera y comercializado como aditivo en piensos. La micro estructura es similar a los biocarbones obtenidos a partir de la pirólisis de la madera de abeto estudiada en esta Memoria.

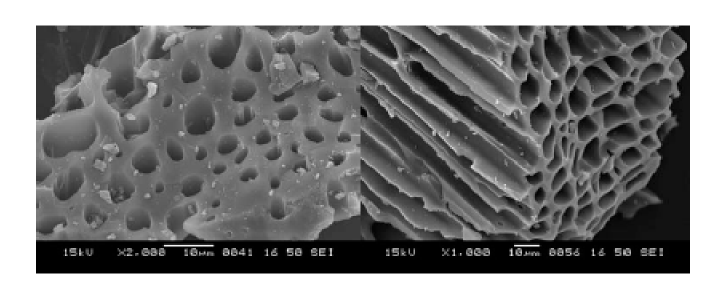


Figura 21- Imágenes SEM de biocarbones comercializados como aditivos para piensos.

Estos biocarbones, se utilizan como adsorbentes de toxinas en el aparato digestivo del animal ya que existen interacciones muy fuertes entre la superficie del carbono y la especie a retener. La capacidad de adsorción depende tanto de la superficie específica como del tamaño de los poros.

Así mismo, la naturaleza química de la superficie de carbono (presencia de O, N, S, etc.) tiene una notable influencia sobre la interacción con las distintas especies a adsorber.

El potencial de los biocarbones obtenidos de partir de la pirólisis de la madera puede examinarse comparandolas composiciones químicas y texturales de productos que ya se comercializan. En la tabla 17 se recogen las composiciones químicas de dos productos comerciales. M1, es un char comercial preparado a partir de madera de roble utilizado por una multinacional como corrector en piensos de animales y M2, es un char de eucalipto producido comercialmente por una empresa extremeña y que fue estudiado en el INCAR (CSIC) y testado por una empresa catalana con buenos resultados como corrector en piensos para lechones.

Tabla 17- Composición química de biocarbones utilizados en alimentación animal y biocarbones de diferente origen.

Producto	Humedad (%)	Cenizas (% ms)	C (% ms)	H (% ms)	N (% ms)	S total (% ms)
Comercial M1	6,8	4,8	83,0	2,6	0,4	0,02
Comercial M2	4,05	1,58	89,81	2,84	0,27	0,02
Abeto 400	2,49	1,44	80,82	3,30	0,48	0
Abeto 500	1,24	1,69	88,96	3,36	0,52	0
Abeto 600	1,31	1,87	92,04	2,62	0,59	0,02

La tabla 18 compara las características texturales de los biocarbones con los dos productos comerciales descritos anteriormente.

Tabla 18- Resumen de las propiedades texturales de productos comerciales y biocarbones de madera de abeto.

Material de carbono	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	W_o ($cm^3 g^{-1}$)	L_o (nm)	S_{mi} ($m^2 g^{-1}$)	S_e ($m^2 g^{-1}$)	$S_{mi} + S_e$ ($m^2 g^{-1}$)	S_{comp} ($m^2 g^{-1}$)	S_{DFT} ($m^2 g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
Comercial M1	0,08	0,07	1,07	131	4	135	102	61	149
Comercial M2	0,12	0,09	1,23	146	3	149	112	-	195
Abeto 400	0,05	0,05	> 2	-	2	-	51	51	124
Abeto 500	0,09	0,09	> 2	-	2	-	95	86	199
Abeto 600	0,17	0,16	0,82	390	3	393	373	325	405

El biocarbón de abeto obtenido en la pirólisis a 600ºC es el producto más prometedor para su empleo como corrector de piensos al presentar unas propiedades texturales similares a los productos comerciales ya en uso.

4.4 ACEITES O ÁCIDOS PIROLEÑOSOS

4.4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RENDIMIENTO DE LOS ÁCIDO PIROLEÑOSOS

Los ácidos piroleñosos se obtienen por enfriamiento y condensación de los gases generados en la degradación térmica de la biomasa inicial. Son líquidos de color pardo-rojizo, con dos fases claramente diferenciadas. Una fracción compuesta principalmente por agua y compuestos orgánicos oxigenados y ácidos y una fracción insoluble formada por alquitranes.

La tabla 19 recoge los rendimientos en peso de los ácidos piroleñosos obtenidos en la planta piloto en función de la temperatura de pirólisis. La figura 22, representa la variación del rendimiento en peso con la temperatura. Se observa una relación claramente lineal entre ambos parámetros.

Tabla 19- Rendimiento de ácidos piroleñosos en función de la temperatura de pirólisis.

Temperatura (º C)	400	500	600
Rendimiento (% peso)	52,8	49,1	45,5

A medida que aumenta la temperatura disminuye el rendimiento en peso de los ácidos piroleñosos. Ello se debe, como se ha explicado anteriormente, a que el incremento de la temperatura favorece el craqueo de los compuestos volátiles que enriquecen la fracción gaseosa a expensas de la fracción sólida y líquida.

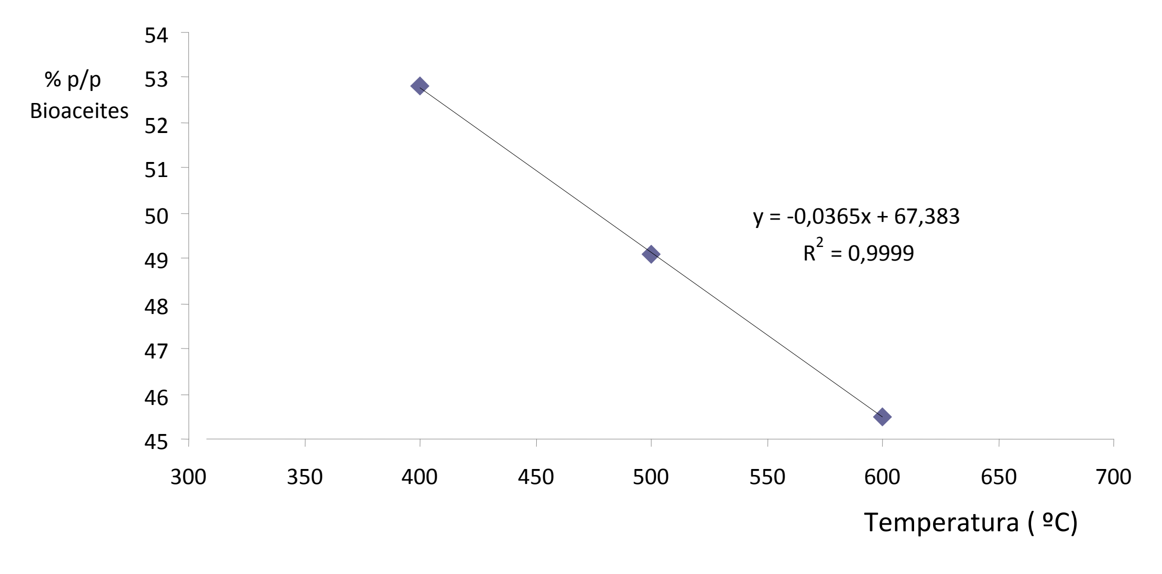


Figura 22-Relación entre la temperatura de pirólisis y el rendimiento en peso de los ácidos piroleñosos

4.4.2 PROCESO DE TRATAMIENTO DE LOS ÁCIDOS PIROLEÑOSOS

Los ácidos piroleñosos que se obtienen tras el proceso de pirólisis se caracterizan por presentar una serie de características perjudiciales para su empleo como biocombustibles. Entre estas características, cabe destacar su alto contenido en agua, viscosidad elevada, alto contenido en oxígeno debido a la presencia de compuestos orgánicos oxigenados de alto peso molecular y finalmente, elevada acidez.

Estas propiedades impiden el uso directo como combustibles, lo que hace necesario un procesamiento posterior con el objetivo de corregir estas características negativas. Para ello, los aceites fueron sometidos a cuatro etapas:

- Filtración y Centrifugación:
- Destilación a presión atmosférica:
- Extracción Líquido-líquido
- Evaporación

Los aceites de la destilación o ácidos piroleñosos están compuestos por dos fases:

a) **Fase acuosa**, que contiene una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados solubles en agua
b) **Fase no acuosa (alquitrán o "tar")**, que contiene compuestos orgánicos insolubles en agua y de alto peso molecular.

Estas dos fases se separaron por centrifugación y filtración, obteniéndose dos fracciones:

a) Fracción insoluble en agua (FI): compuesta por compuestos orgánicos oxigenados de alto peso molecular insolubles en agua.
b) **Fracción soluble en agua (FS):** compuesta por compuestos orgánicos oxigenados de alto y bajo peso molecular solubles en agua.

Con el objetivo de separar los compuestos de bajo peso molecular de los de alto peso molecular y disminuir la viscosidad de los aceites, la fracción soluble en agua (FS) se destilo a presión atmosférica, obteniéndose dos nuevas fracciones:

a) **Fracción destilada (FD)** a una temperatura de vapor de 100ºC,que contiene agua y compuestos orgánicos de bajo peso molecular
b) **Residuo de la destilación (RD**) que contiene los compuestos orgánicos de mayor peso molecular.

Para eliminar el agua de la fracción destilada (FD) se realizó una extracción líquido-líquido con éter dietílico, obteniéndose dos fracciones:

a) **Fracción soluble en éter (FE):** formada por compuestos orgánicos de bajo peso molecular, principalmente, fenoles, ácidos orgánicos, cetonas y aldehídos, que puede ser asimilado a un biocombustible.
b) **Fracción insoluble en éter (IE)**: que contiene aproximadamente un 97% de agua y ácidos orgánicos.

Las fracciones que contienen los compuestos orgánicos pesados, el residuo de la destilación (RD) y la fracción insoluble en agua (FI) forman la denominada **Fracción pesada (FP).** En consecuencia, al final del proceso, se obtienen tres fracciones:

1. **Fracción insoluble en éter (IE):** constituida fundamentalmente por agua y ácidos carboxílicos solubles en agua
2. **Fracción pesada (FP):** compuesta por sustancias químicas de interés, como alquitranes y otros compuestos de alto peso molecular.
3. **Fracción soluble en éter (SE)**: mezcla de alcoholes, acetonas, fenoles y restos de ácidos carboxílicos.

La figura 23 muestra un esquema del proceso al que se sometieron los ácidos piroleñosos.

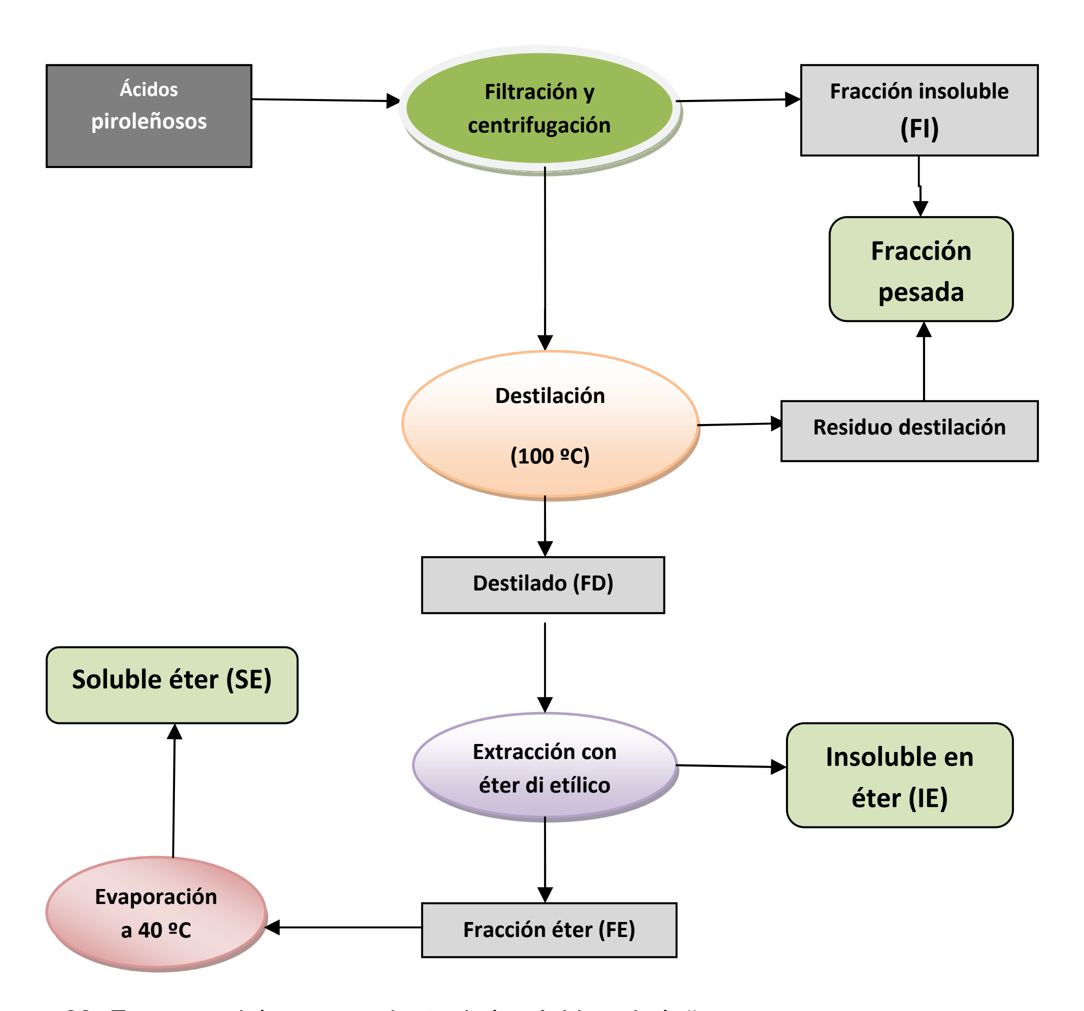


Figura 23- Esquema del procesamiento de los ácidos piroleñosos.

Cada una de las fracciones obtenidas en el proceso, fue pesada con el objeto de establecer el rendimiento en peso de cada una de estas fracciones.

La tabla 20 recoge el balance de masas de la fracción pesada (H), la fracción insoluble en éter (IE) y la fracción soluble en éter (SE) referido a 100 kg de biomasa inicial y a 100 kg de aceite en función de la temperatura de destilación con respecto al rendimiento en peso del aceite inicial y en función de la temperatura

Tabla 20- Balance de masas de la fracción pesada (H), la fracción insoluble en éter (IE) y la fracción soluble en éter (SE) referido a 100 kg de biomasa inicial y a 100 kg de aceite en función de la temperatura de pirólisis.

Referidos a 100 kg de biomasa inicial				Referidos a 100 kg de aceite destilado			
T ª (ºC)	H (%peso)	IE (%peso)	SE (%peso)	Aceite (%)	H (%peso)	IE (%peso)	SE (%peso)
400	13,71	31,44	7,27	52,42	26,15	59,98	13,87
500	8,82	34,03	2,17	45,02	19,59	75,59	4,82
600	8,26	33,01	2,16	43,43	19,02	76,01	4,97

Respecto de la biomasa inicial, la fracción más importante en peso es la que contiene el agua y los restos de ácidos carboxílicos (IE), que representa más del 30% en peso para todas las temperaturas estudiadas respecto a 100 kg de biomasa inicial. Hay un ligero aumento de la fracción soluble a medida que aumenta la temperatura pasando de un 31,03% en peso a 400ºC, a un 34,03% en peso a 500ºC.

4.4.3 FRACCIÓN INSOLUBLE (FI) Y FRACCIÓN SOLUBLE (FS): ANÁLISIS ELEMENTAL, PODER CALORÍFICO Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROSCOPIA DE MASAS

Estas dos fracciones se obtienen por centrifugación a 10000 rpm durante 10 minutos. Después de la centrifugación, los dos fracciones que componen los bioaceites son separadas en una **fracción soluble (FS)** y una **fracción insoluble (FI)** conocida, habitualmente, como "tar".

El análisis elemental y poder calorífico de la fracción insoluble (FI) obtenida después de filtración y centrifugación de los ácidos piroleñosos obtenidos a diferentes temperaturas se recoge en la tabla 21.

Tabla 21- Análisis elemental y poder calorífico de la fracción insoluble (F1) en función de la temperatura de pirólisis.

Tª (ºC)	C (% peso)	H (% peso)	N (% peso)	S (% peso)	O (% peso)*	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
400	72,77	7,72	0,42	0,05	19,04	7614	7236
500	71,16	7,86	0,32	0,05	20,61	7546	7161
600	68,25	8,95	0,31	0,17	22,32	7247	6809

*Calculado por diferencia

Los resultados del análisis elemental muestran un descenso en el contenido en carbono a medida que aumenta la temperatura, presentando un contenido en carbono de un 72,8% en peso a 400ºC, mientras que a 600ºC, el contenido en carbono es de un 68,3% en peso. En cambio, el contenido en oxígeno aumenta con la temperatura, pasando de 19,0% a 400ºC a un 22,3% a 600ºC.

Como consecuencia del aumento del contenido de oxígeno y la disminución del contenido de carbono, a medida que aumenta la temperatura se disminuye el poder calorífico de la fracción insoluble (F1).Esta fracción deriva, principalmente, de la descomposición de la lignina. El análisis elemental, contenido en agua y número total de ácidos (TAN) de la fracción soluble (FS) obtenida después de centrifugación y filtración de los ácidos piroleñosos obtenidos a diferentes temperaturas se recoge en la tabla 22.

Tabla 22- Análisis elemental, contenido en agua y TAN de la Fracción Soluble (FS) obtenida a diferentes temperaturas de pirólisis.

Tª (ºC)	C (%)	H (%)	N (%)	S total (%)	pH	% H_2O	Densidad (kg m^{-3})	TAN (mg/ml)
400	10,10	10,39	0,15	0	3,63	81,05	0,87	13,88±3,98
500	7,84	10,74	0	0	3,67	82,40	0,86	11,96±0,06
600	8,49	10,24	0,01	0	3,62	83,43	0,88	12,96±0,01

Los contenidos en C e H indican que la mayor parte de esta fracción es agua, como se corrobora por los valores determinados por el método Karl-Fischer. El contenido en agua en la fracción soluble (FS) está comprendido entre 81-83% dependiendo de la temperatura. El pH es de 3,6 unidades, como consecuencia de la presencia de ácidos orgánicos que se concentran en la fracción soluble (FS).

La celulosa y la hemicelulosa tiene un rango de temperaturas de descomposición entre los 315-600ºC, de tal forma, que a medida que aumenta la temperatura se produce una mayor escisión de los grupos hidroxilo de celulosa y hemicelulosa aumentado el contenido en agua de la fracción soluble (FS).

Los resultados del análisis de la fracción insoluble (FI) mediante GC-MS muestran que su composición química es compleja. El cromatograma presenta más de 200 compuestos de los que se han podido identificar 106 con un índice de calidad superior al 90%. En la tabla 23 se recogen los compuestos mayoritarios, es decir, aquellos cuyo pico en el cromatograma presentan un porcentaje de área superior al 1%. Esta fracción, está formada por compuestos orgánicos oxigenados insolubles de alto peso molecular. Los compuestos predominantes de esta fracción son metil y metoxi fenoles, derivados de la descomposición térmica de la lignina.

Tabla 23- Especiación mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de la fracción insoluble (F1) en función de la temperatura de pirólisis.

Compuestos mayoritarios	400 ºC (% área)	500 ºC (% área)	600 ºC (% área)
Ácido octadec-9-oico	1,69	1,90	-
2-Ciclopenten-1-one, 2-hidroxi-3-metil	1,06	-	-
Ciclohexano, 1,2,3,5-tetraisopropil	-	-	1,99
Glicerina	1,07	-	-
1,4-Bencenodiol, 2-metil	1,25	-	-
Ácido 1,2-bencenodicarboxílico, 2-etilhexil	1,07	1,12	-
2-etoxibenceno	-	2,29	-
Ácido benzoico, 4-hidroxi-3-metoxi	-	1,41	-
4-hidroxi-2-metoxibenzaldehído	-	-	1,56
2-isopropil-10-metilfenantreno	2,36	1,53	-
Ácido fenantreno -1-carboxílico	2,31	1,46	1,48
2,5-dimetil fenantreno	-	1,14	1,47
Mequinol	3,05	1,45	-
Fenol, 2-etil	2,01	-	-
Fenol, 3-metil	1,67	-	1,45
Fenol, 3-etil	1,13	2,07	2,10
Fenol, 4-metil	-	1,89	-
Fenol, 3,4-dimetil	-	1,42	2,50
Fenol, 2,5-dimetil	-	1,12	-
Fenol, 2-metoxi	-	-	1,69
Fenol, 2-metoxi-4-metil	4,87	2,22	3,97
Fenol, 4-etil-2-metoxi	4,21	2,03	3,97
Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)	3,25	2,47	5,68
Fenol, 2-metoxi-3-(2-propenil)	-	-	2,19
Fenol, 2-metoxi-4-propil	2,74	1,48	2,62
Propan-2-one, 1-(4-isopropoxi-3-methoxifenil)	1,64	1,24	-
2-Propenal, 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)	1,40	1,31	-
Etanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)	-	-	1,90
Metil-(2-hidoxi-3-etoxi-bencil)éter	1,28	-	-
4-etoxi-3-metoxi-benzaldehído	1,12	-	-
4-etoxi-3metoxi-1-etil-benzaldehído	-	-	2,27

Durante la descomposición de la lignina se produce una mayor cantidad de fenoles sustituidos sobre una base selectiva. Este fenómeno puede explicarse por el hecho de que las unidades de siringil propano no están tan relacionadas con el esqueleto de la lignina como los fenoles no sustituidos: guacilo propano y el fenil-propano. A medida que se incrementa la temperatura, las reacciones de pirólisis de la lignina favorecen la formación de compuestos que enriquecen el "tar" o fracción insoluble (FI). Esto se debe, principalmente, a la ruptura de los enlaces más reactivos, como el enlace C-O de los grupos metoxi y las reacciones de condensación de los productos de alto peso molecular que le siguen. La formación de compuestos a partir de la lignina es el resultado de la ruptura de estos enlaces relativamente débiles y la consiguiente formación de estructuras más resistentes. Esta degradación da lugar a la formación de compuestos aromáticos y compuestos fenólicos, principalmente, metoxifenoles y metilfenoles (4).

4.4.4 RESIDUO DE DESTILACIÓN (RD): ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECIACIÓN MEDIANTE GC-MS

La fracción soluble (FS) obtenida después de la centrifugación de los ácidos piroleñosos, se sometió a una destilación fraccionada a presión atmosférica, con el objetivo de separar los compuestos pesados de los ligeros. Los compuestos que no destilan a una temperatura de ebullición de 100ºC componen el residuo de destilación (RD). Los resultados del análisis elemental del residuo de destilación (RD) se recogen en la tabla 24.

Tabla 24-Análisis elemental del residuo de la destilación

Tª (ºC)	C (% peso)	H (% peso)	N (% peso)	S (% peso)	O (% peso)*
400	56,12	6,71	0,5	0	36,67
500	58,46	6,31	0,56	0,02	34,65
600	52,26	6,53	0,5	0,03	40,68

* Calculado por diferencia

Los resultados muestran una tendencia a disminuir el contenido de carbono a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, pasando de un contenido en carbono de 56% a 400ºC a 52% a 600ºC. El contenido de oxígeno se comporta de forma contraria, pasando de 36,7% a 400ºC a 40,7% a 600ºC. El aumento de la temperatura favorece la escisión de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la hemicelulosa y la celulosa, lo que produce un aumento en el contenido en oxígeno.

Los resultados de los análisis del residuo de destilación (RD) realizados mediante GC-MS, muestran que esta fracción presenta también una composición química compleja.

En el cromatograma aparecen más de150 compuestos de los que se han podido identificar 92 compuestos con un índice de fiabilidad superior al 90%. Debido al número de compuestos identificados y al pequeño porcentaje de área de cada uno de ellos, a efectos prácticos, los compuestos identificados en esta fracción, han sido agrupados en ácidos, aldehídos, alcoholes y cetonas, metil fenoles, derivados del furfural, compuestos aromáticos, metoxi fenoles y azucares, todos los compuestos identificados son compuestos de alto peso molecular con una temperatura de ebullición superior a 100ºC. La tabla 25 recoge la suma del porcentaje de área de los compuestos pertenecientes a cada grupo.

Los ácidos, aldehídos, alcoholes y cetonas son el grupo mayoritario con unos porcentajes de área que varían entre un 19,8-32,2% en función de la temperatura de pirólisis, seguido de los derivados del furfural, azucares, metoxifenoles, compuestos aromáticos y, por último el grupo de los metil fenoles que en esta fracción solo representan un porcentaje de área muy bajo, comprendido entre un 1,7% y un 0,5% en función de la temperatura de pirólisis.

Al aumentar la temperatura de pirólisis, los compuestos de mayor peso molecular como los azúcares, metoxi fenoles y los compuestos aromáticos tienden a disminuir, mientras que los compuestos más ligeros como los ácidos, aldehídos, alcoholes y cetonas tienden a aumentar su porcentaje de área. Esto se debe a la descomposición térmica que sufren los compuestos de mayor peso molecular, que se descomponen en compuestos peso molecular más bajo

Tabla 25- Porcentaje de área de los compuestos químicos identificados en el residuo de la destilación (RD) determinados mediante GC-MS.

Tª (ºC)	ácidos, aldehídos, alcoholes, cetonas	metil fenoles	derivados del furfural	compuestos aromáticos	metoxi fenoles	azucares
400	19,89	1,69	11,08	5,98	9,35	10,71
500	28,06	0,90	14,37	5,26	8,06	7,23
600	32,18	0,51	15,29	3,82	6,41	6,21

.

4.4.5 SOLUBLES EN ÉTER (SE): ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GC-MS

La fracción destilada a 100ºC, se sometió a extracción líquido-líquido para eliminar el agua. En el proceso de extracción, una mezcla de 100 mL de la fracción destilada y 300 mL de dietil éter se agitaron durante 1 minuto. Tras la decantación, se obtienen dos fases. En la parte inferior queda la fase insoluble en éter (IE) y en la parte superior la fase soluble en éter (SE). Posteriormente, se evaporó el éter de la fase soluble en éter (SE) mediante un rota vapor a una temperatura de destilación de 37ºC (temperatura de evaporación del dietil éter), obteniéndose finalmente, una fracción de bioaceite.

La tabla 26 recoge la composición elemental, contenido en agua, pH, densidad y poderes caloríficos para los diferentes bioaceites derivados de los ácidos piroleñosos

Tabla 26- Composición elemental, contenido en agua, pH, densidad y poderes caloríficos de la fracción soluble en éter (SE) (bioaceite).

Tª (ºC)	C (%)	H (%)	N (%)	S total (%)	O total (%) (*)	(H/C) atómico	PCS (MJ/kg)	H2O (% peso)	pH	Densidad (g/cm³)
400	45,75	8,84	0,11	0	45,3	2,32	24,29	10,27	2,16	0,91
500	47,03	8,99	0,11	0,01	43,86	2,29	30,85	5,155	3,22	0,79
600	47,53	8,48	0,15	0,02	43,82	2,14	27,53	4,255	3,02	0,78

*Obtenido por diferencia.

Tabla 27- Especiación mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de la fracción SE (bioaceites) en función de la temperatura de pirólisis.

Compuestos mayoritarios	400 ºC	500 ºC	600 ºC
Ácido acético	28,5	42,9	39,6
Ácido propanoico	3,4	3,6	3,2
Ácido butanoico	2,4	2,6	1,9
2-Propanona, 1-hidroxi	1,9	3,8	4,6
2-Propanono, 1-(acetiloxi)	1,3	1,6	2,1
2,3-Butanediona	n.d.	1,2	1,4
1-Hidroxi-2-butanona	n.d.	1	1,3
2-Ciclopenten-1-one	2,1	2,6	2,7
2-Ciclopenten-1-one, 2-metil	1,7	1,5	1,3
1,2-Ciclopentanodiona, 3-metil	1	1,3	2,8
2-Ciclopenten-1-one, 3-metil	n.d.	1,3	1,2
2-Ciclopenten-1-one, 2,3-dimetil	n.d.	n.d.	1
2-Furancarboxaldehído, 5-metil	2	n.d.	1,6
Etanona, 1-(2-furanil)	1,1	n.d.	n.d.
Furfural	4,7	4	5,3
Glicerina	1,3	2,5	3,6
Mequinol	6,8	n.d.	n.d.
Fenol, 2-metoxy-4-metil	5,3	n.d.	n.d.
Fenol	3	6	4
Fenol, 4-etil-2-metoxy	1,7	n.d.	n.d.
Fenol, 3-metil	1	1,6	1,4
Fenol, 2-metoxy	n.d.	4,1	5,8
2-Metoxy-5-metilfenol	n.d.	2,7	4,2
Fenol, 2-metil	n.d.	2,2	n.d.

El contenido en carbono varía entre 46-47% y el contenido en oxigeno entre un 44-45%, dependiendo de la temperatura de pirólisis. El contenido en agua se ha reducido de un 80% en peso que presentaba la fracción soluble (FS) a un 4% en peso. El pH varía entre 2,2 y 3,2. La densidad y el poder calorífico son inferiores en la fracción obtenida a 400ºC debido a la mayor presencia de agua.

El cromatograma obtenido mediante análisis por CG/MS presenta más de 87 compuestos de los que se han podido identificar 58 con un índice de fiabilidad superior al 90%. En la tabla 26 se recogen los resultados de los compuestos mayoritarios, aquellos cuyo pico en el cromatograma presentan un porcentaje de área superior al 1%.

Los bioaceites son una mezcla de distintos componentes derivados de la despolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición química está basada en ácidos carboxílicos, principalmente ácido acético y compuestos aromáticos oxigenados, fenol y derivados fenólicos alquílicos, furfural, ciclopentanona, butanona y otros derivados cetónicos. Predominan por tanto los compuestos oxigenados, lo que explica el elevado contenido en oxígeno.

Para facilitar la comparación entre los compuestos químicos presentes en los bioaceites, a partir de los resultados obtenidos en el estudio mediante CG/MS, los compuestos se han agrupado por categorías: ácidos carboxílicos; aldehídos y cetonas; fenoles y alcoholes alifáticos. Los porcentajes de cada uno de estos grupos presentes en los bioaceites derivados de la pirólisis de la madera de abeto, se recogen en la tabla 28.

Tabla 28- Contenidos relativos de aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos y fenoles de la fracción SE en función de la temperatura determinados mediante CG-MS.

Compuestos	400 ºC	500 ºC	600 ºC
Aldehídos y cetonas	39,45	26,76	30,51
Ácidos carboxílicos	43,93	51,80	43,72
Fenol y derivados	15,05	17,84	17,75
Alcoholes alifáticos	1,32	2,50	3,63

Los aldehídos y cetonas que aparecen en mayor proporción son furfural, 2-propanona 1-hidroxi y 2-ciclopenta-1-ona, compuestos derivados, principalmente de la ruptura de enlaces de la celulosa. Los principales ácidos carboxílicos son ácido acético, ácido propanoico y ácido butanoico. Los ácidos proceden, principalmente, de la escisión de los grupos acetil de la hemicelulosa. Los fenoles (2-metoxi fenol; l 2-metoxi-5-metilfenol y el fenol), se producen como consecuencia de la despolimerización de la lignina. El porcentaje de aldehídos y cetonas disminuye con la temperatura mientras que aumenta el contenido en ácidos carboxílicos. Los contenidos de fenoles y alcoholes alifáticos permanecen prácticamente constantes con la temperatura.

Comparando los valores de las composiciones físico-químicas, los bioaceites derivados de los ácidos piroleñosos son comparables a los "bio-oil" obtenidos mediante fast-pirólisis (15). A favor de los bioaceites, destaca su menor contenido en agua, ausencia de cenizas, mayor poder calorífico, ausencia de sólidos en suspensión y menor residuo de destilación. Por el contrario, los contenidos en oxígeno son ligeramente superiores, así como los contenidos en hidrógeno. No obstante, los bioaceites son totalmente comparables a los típicos bioaceites pirolíticos y en consecuencia, pueden tener el mismo tratamiento posterior para permitir su utilización como biocombustibles (10). Normalmente, las operaciones a las que son sometidos los "bio-oil" pirolíticos se basan en reducir el contenido en oxígeno, aumentar el pH y mejorar la viscosidad. Para ello, se llevan a cabo operaciones de hidrodeoxigenación catalítica, craqueo catalítico, emulsificación y reformado.

En la tabla 29, se comparan la composición química y propiedades físicas típicas de los bioaceites obtenidos mediante fast-pirólisis y gas-oíl con los bioaceites obtenidos en este trabajo a partir de la revalorización de los ácidos piroleñosos.

Tabla 29- Propiedades físico-químicas comparativas de los bio-oil obtenidos mediante fast pirólisis, gas-oíl y la fracción SE (bioaceite) obtenido en este trabajo

Propiedades físicas	Bio-oil	Gas-oíl	Bioaceites
Humedad (% H_2O)	15-30	0,1	4,4-5,4
pH	2,5	-	2,6-3,2
Densidad ($g.cm^{-3}$)	1,2	0,94	0,8-0,91
Composición Elemental (% ms)			
C (% ms)	54-58	85	46-54
H (% ms)	5,5-7,0	11	8-5-10,3
O (% ms)	35-40	1.0	35,7-45,3
N (% ms)	0-0,2	0.3	0,13-0,19
Cenizas	0-0,2	0.1	-
GCV (MJ kg^{-1})	16-19	40	29,2-32,2
Viscosidad a 50ºC (cP)	40-100	180	-
Sólidos (% ms)	0,2-1	1	n.d.
Residuo destilación (% ms)	< 50	1	< 5

Finalmente, la figura 24 recoge la curva de destilación del bioaceite obtenido en la pirólisis de la madera de abeto a 600ºC y un aspecto de los bioaceites obtenidos. La temperatura inicial de destilación es de 27ºC, destacándose que un 80% del volumen del bioaceite destila a temperatura inferior a 55ºC.

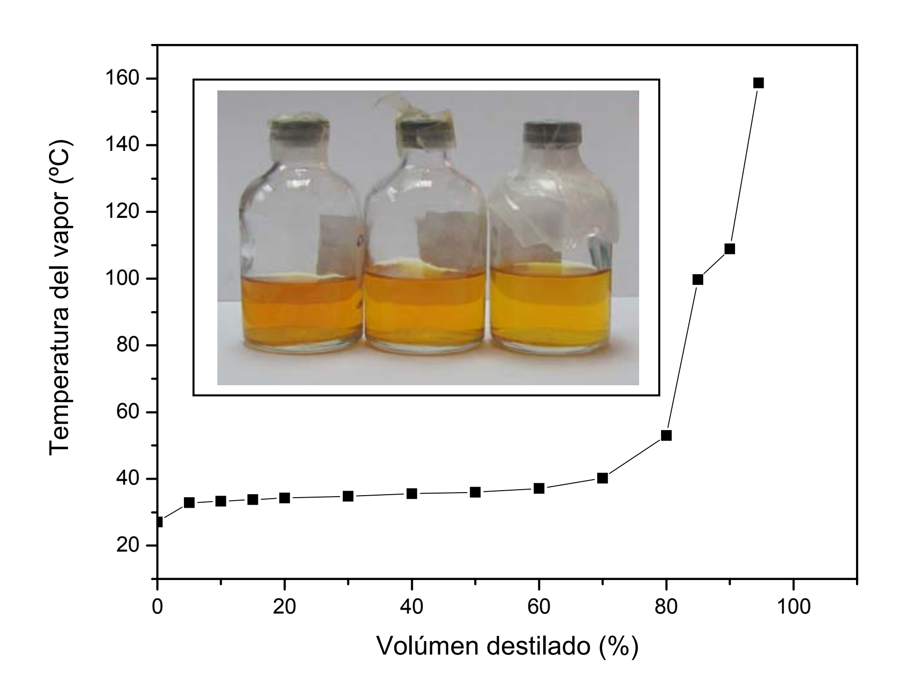


Figura 24- Curva de destilación de un bioaceite obtenido a partir de ácidos piroleñosos.

4.5 BIOGÁS

4.5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RENDIMIENTO EN PESO DE LA FRACCIÓN GASEOSA

La tabla 30 recoge los rendimientos en peso de la fracción gaseosa en función de la temperatura de pirólisis.

Se observa un incremento del rendimiento en peso de biogás al aumentar la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura, algunas de las macromoléculas presentes en el gas no condensado y en el biochar se rompen, produciendo moléculas más pequeñas que enriquecen la fracción gaseosa.

Tabla 30-Rendimiento en peso de la fracción gaseosa obtenida en la planta piloto en función de la temperatura de pirólisis.

Temperatura (º C)	400	500	600
Gases	20,8	26,5	30,9

La figura 25 relaciona la temperatura y el rendimiento en peso del biogás. Existe una buena correlación lineal entre la temperatura de pirólisis y el rendimiento en peso del biogás (R^2 = 0,99).

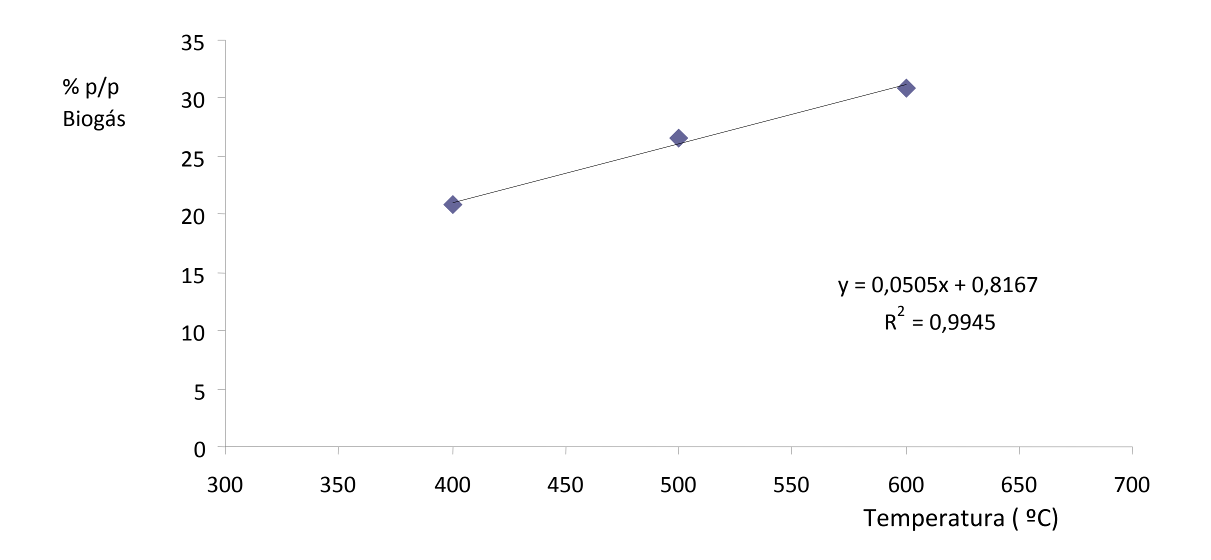


Figura 25- Relación entre el rendimiento del biogás y la temperatura.

El volumen de biogás producido en la pirólisis (tabla 31) muestra una variación coherente con el rendimiento en peso, aumentando al hacerlo la temperatura de pirólisis, desde100 m^3/t. madera tratada a 400ºC a 150 m^3/t. madera tratada cuando la pirólisis de realiza a 600ºC. Estas cantidades de gas, son suficientemente altas como para permitir el funcionamiento continuo de una turbina de transformación eléctrica.

Tabla 31-Volumen de biogás (m^3/t de madera tratada) producidos en función de la temperatura de pirólisis.

Temperatura (ºC)	Volúmenes de biogás (m^3/t)
400	100
500	130
600	150

4.5.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL BIOGÁS

La tabla 32 recoge la composición química del biogás en función de la temperatura de pirólisis.

El biogás está compuesto fundamentalmente por metano (CH_4), hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2) y otros hidrocarburos, en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores

(8). En general, se observa una disminución del contenido de H_2 al aumentar la temperatura de pirólisis.

Una tendencia similar, se observa en los contenidos en CH_4. Los contenidos en CO y CO_2 crecen, en general con la temperatura, como consecuencia de la mayor degradación de las estructuras orgánicas de la biomasa. Los contenidos en hidrocarburos (C < 1), tienen en general, tendencia a aumentar ligeramente al incrementarse la temperatura de pirólisis

Los tres componentes de la biomasa contribuyen a la formación de gases. La formación de CO_2a partir de la hemicelulosa se produce, principalmente, por la ruptura y reconstitución de grupos carbonilo (C=O) y COOH. La formación de CO_2 por parte de la lignina es mayor cuanto más elevada es la temperatura. La formación de CO_2 por parte de la celulosa es pequeña debido al bajo contenido en grupos C=O que posee.

La formación de CO se debe a la ruptura de grupos carbonilo (C-O-C) y carboxilo (C=O). La contribución de la celulosa a la formación de CO es muy pequeña. La formación de CO a temperaturas inferiores a 600ºC se debe fundamentalmente a la pirólisis de la hemicelulosa, mientras que a temperaturas superiores, la mayor liberación de CO es causada por la lignina, en concordancia con los resultados obtenidos en el estudio de la descomposición de la madera de abeto por técnicas de calorimetría.

Tabla 32- Composición química del biogás en función de la temperatura de pirólisis.

% vol.	400 ºC	500 ºC	600 ºC
H_2	17,01	11,19	10,58
O_2	1,69	0,1	0,3
N_2	1,46	0,88	0,97
CH_4	34,19	26,95	24,09
CO	11,65	25,87	26,44
CO_2	16,86	25,11	28,16
C_2H_4	0,25	0,69	0,58
C_2H_6	2,52	3,62	2,84
C_3H_6	0,68	0,87	0,67
C_3H_8	0,48	0,77	0,64
C_4H_8	0,02	*0,02**	*0,02*
nC_4H_{10}	0,71	0,71	0,58
$isoC_4H_{10}$	0,31	0,33	0,27
Total	**97,83**	**97,09**	**96,09**

La formación de CH_4 se debe a la ruptura de grupos metoxi, $-O-CH_3$ y, principalmente, ocurre a temperaturas por debajo de 600ºC. Se ha comprobado que la lignina produce un mayor rendimiento de H_2 y CH_4 y se atribuye al alto

contenido de anillos aromáticos y grupos funcionales O-CH_3 que tiene en su estructura (17).

La formación de otros compuestos orgánicos en la fase gaseosa, principalmente C_2H_6 y C_2H_4 a partir de la descomposición de la biomasa es, muy baja (ver tabla 32). Su formación hay que atribuirla a la recombinación de compuestos orgánicos y reacciones secundarias en fase gaseosa. La formación del H_2 se debe principalmente, a la ruptura de enlaces C-H.

El poder calorífico del biogás se recoge en la tabla 33. Se observa una disminución del poder calorífico (GCV) al aumentar la temperatura de pirólisis, como consecuencia de la disminución de los contenidos de H_2 y CH_4.

Tabla 33-Variación de las concentraciones (expresadas en % vol.) de gases combustibles en función de la temperatura de pirólisis.

Temperatura (ºC)	H_2	CH_4	CO	Σ(C2-C4)	Poder Calorífico (MJ/Nm^3)
400	17	34,2	11,7	5	22,33
500	11,2	26,9	25,9	7	21,65
600	10,6	21,2	27	5,6	19,13

El poder calorífico del biogás está alrededor de 19-22 MJ/m^3 y puede ser utilizado como combustible para motores de gas y turbinas. También puede ser utilizado como gas de síntesis para la producción de productos químicos, como por ejemplo, metanol, mediante unidades de metanización.

4.6 BALANCE DEL PROCESO

La tabla 34 recoge el resultado del balance másico del proceso, considerando todos los productos finales del mismo. Para calcular el balance, se han considerado los resultados obtenidos en la pirólisis a 600ºC ya que a esta temperatura es a la que se obtienen los mejores rendimientos en biocarbón y biogás. Los resultados se han referido a 1 t. de madera de abeto.

La tabla 35 recoge el balance energético del proceso. Se observa, que el tratamiento de la biomasa inicial permite recuperar el 91% de la energía contenida en la biomasa inicial (suma de las energías contenidas en el biocarbón, biogás y bioaceite).

Finalmente, la figura 26 recoge las etapas principales y complementarias que constituyen el proceso propuesto de valorización de la biomasa de abeto mediante pirólisis, que constituye el objeto de esta Memoria.

Tabla 34- Balance másico del proceso referido a 1 tonelada de madera de abeto.

Biocarbones (kg)	Biogás (Nm^3)	Alquitranes (kg)	Bioaceites (kg)	Aguas Residuales Ácidas (m^3)
236	150	83	22	0,36

Tabla 35 – Balance energético del proceso

TOTAL IN (MJ/T)	Biocarbones (MJ/kg)	Balance Biocarbones (MJ/T)	Biogases (MJ/Nm3)	Balance Gases (MJ/T)	Biocarbones + Biogás (MJ/T)	% ETAPA DESTILACIÓN	Alquitranes (MJ/Kg)	Balance Alquitranes (MJ/T)	Bioaceites (MJ/kg)	Balance Bioaceites (MJ/T)	APORTACION ÉTER (MJ/T)	% ETAPA EXTRAC.	TOTAL OUT (MJ/T)	IN/OUT (%)
19783,33	34,78	8207,88	19,13	2869,50	11077,38	55,99	28,37	2354,78	31,39	6905,80	554,63	44,01	19783,33	0,00

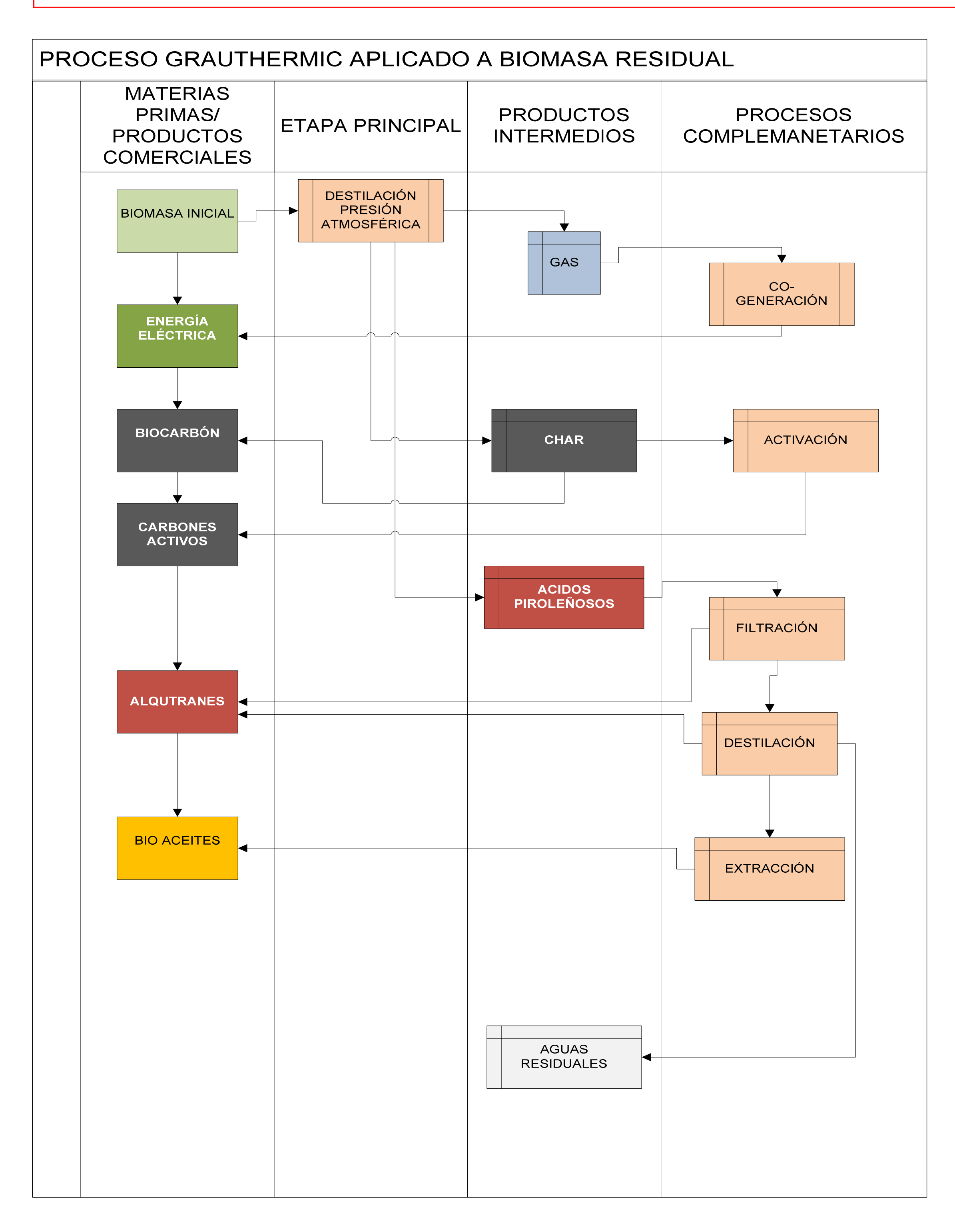


Figura 26- Materias primas y productos finales comercializables obtenidos a partir del tratamiento de la biomasa residual.

5 CONCLUSIONES

Del estudio y discusión de los resultados anteriores, podemos concluir:

1. Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de la madera de abeto, poniendo de manifiesto la influencia de la temperatura en la naturaleza y composición química de los productos derivados de las transformaciones de la hemicelulosa, celulosa y lignina.

2. Se han estudiado y caracterizado todas y cada una de las fracciones obtenidas en la pirólisis de la biomasa mediante la aplicación de la tecnología GRAUTHERMIC-BIO. Se ha realizado un balance másico y energético del proceso que demuestra que es posible recuperar el 91% de la energía inicial contenida en la biomasa, mediante procesos combinados de pirólisis y extracción con disolventes.

3. El proceso GRAUTHERMIC-BIO permite obtener biocarbones, que representan la fracción mayoritaria obtenida en la descomposición térmica de la biomasa. Se ha realizado un exhaustivo estudio de sus propiedades físico-químicas, fruto del cual se ha podido establecer que es posible la obtención de carbones activos, con características comparables a otros existentes en el mercado y avanzar en la utilización de los mismos en alimentación animal, formando parte de la composición de piensos compuestos para la eliminación de toxinas. Al mismo tiempo, se han estudiado las características de los biocarbones desde el punto de vista de gasificación/combustión, determinándose algunos de los parámetros que deben de orientar el posible proceso de gasificación a mayor escala.

4. Los ácidos piroleñosos obtenidos por el proceso GRAUTHERMIC-BIO, presentan altos porcentajes de agua, lo que condiciona su revalorización. No obstante, se ha demostrado que es posible obtener bioaceites de características comparables a los obtenidos por otras tecnologías de pirólisis, si bien los rendimientos en peso son bajos. La eliminación de agua, por ejemplo, mediante la utilización de catalizadores, debería de investigarse. Un menor contenido en agua permitiría obtener un mayor rendimiento en bioaceites. En relación con el aprovechamiento de los ácidos piroleñosos, no deberían de descartarse otras opciones:

   a) Su co-generación eléctrica mediante el perfeccionamiento de motores de combustión adaptada.
   b) Su eliminación total en el proceso, mediante un proceso de transformación de los ácidos en oxi-hidróxidos, transformándolos en gases, lo cual permitiría mejorar la co-generación eléctrica de los gases de destilación.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. Ministerio de Industria, E. y. T. M. (2010). *PLAN DE ACCIÓN NACIONAL DE ENERGÍAS RENOVABLES DE ESPAÑA (PANER) 2011 – 2020.*
2. Zhang, Q., J. Chang, et al. (2007). *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*.Energy Conversion and Management **48**(1): 87-92.
3. Van der Werf, G. R., Morton, D. C., DeFries, R. S., Olivier, J. G. J., Kasibhatla, P. S., Jackson, R. B., Collatz, G. J., Randerson, J. T. (2009).*CO_2 emissions from forest loss.*Nature Geoscience **2:** 737 - 738
4. Demirbas, A. (2004). *Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues.*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **72**(2): 243-248.
5. Bahng, M.K.; Mukarakate, C.; Robichaud, D.J.; Nimlos, M.R. (2009). *Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review*.Analytica Chimica Acta **651**(2): 117-138.
6. Demirbas, A. (2007). *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*.Fuel Processing Technology **88**(6): 591-597.
7. Balat, M., Kirtay, E., Balat, H.(2009). *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems.*Energy Conversion and Management **50**(12): 3147-3157
8. Demirbas A. (2000). *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass.* Energy Conversion and Management **42** (11): 1357-1378.
9. Mašek,O., Brownsort,P., Cross,A.,Sohi,S. (2013). *Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar.* Fuel**103**:151-155.
10. Kim, K. H., J.-Y. Kim, Cho, Thae-Sue, Choi, J.W. (2012). *Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida)*.Bioresource Technology **118**: 158-162.
11. 2009/28,R D. (2009). *Fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables*.Parlamento Europeo y Consejo Europeo **23 de abril de 2009**.
12. 661/2007, R. D. (2007). *Regulación de la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial*.25 de mayo del 2007.
13. PER (2010-2020). *Plan de Energías Renovables para su aplicación en el período 2011-2020.*Ministerio de Industria, Energía y Medio Ambiente.
14. McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*.Bioresource Technology **83**(1): 37-46.
15. Lemus, R. Lar, R. (2005). *Bioenergy crops and carbon sequeestration*.Critical Reviews in Plant Sciences**24**(1): 1-21.
16. Andersen, R. S.,Towers,W., Smith,P. (2005). *Assessing the potential for biomass energy to contribute to Scotland's renewable energy needs.* Biomass and Bioenergy **29**(2): 73-82.
17. Yanga,H.,Chena,H.,Leeb,D.H.,Zhenga,C.(2007)*Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*.Fuel **86**(12–13): 1781-1788.

18. Raveendran, K., Ganesh,A., Khilar, C. (1996). *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components*.Fuel **75**(8): 987-998.

19. Xu, F. (2010). Chapter 2 - *Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition*. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Amsterdam, Elsevier**:** 9-47.

20. McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*.Bioresource Technology **83**(1): 47-54.

21. Antal, M.J., Mok, W.S.L., Roy, J.C.,Raissi, A.T. (1985). *Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass.*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **8**: 291-303

22. Sullivan, A. L. and R. Ball (2012). *Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass*.Atmospheric Environment **47**: 133-141.

23. Bridgwater, A. V. (1999). *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*.Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **51**(1-2): 3-22.

24. Bridgwater, A. V. (2003). *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.*Chemical Engineering Journal **91**(2–3): 87-102.

25. Özbay N., E. Apaydin-Varol, Uzumn, B.B., Pütünb,A.E. (2008). *Characteriation of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis*. Energy. **33**(8): 1233-1240

26. Mullen, C.A.,.Boeteng, A.A., Golberg, N.M., Lima, I.M., Larid,D.A., Hicks, K.B. (2010). *Bio-oil and bio-char production form corn cobs and stover by fast pyrolysis*. Biomass and Bioenergy **34**(1): 67-74

27. Yaman, S. (2004). *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feddstocks*. Energy Conversion and Management **45**(5): 661-671

28. Liu, Q., Wang,S., Zheng,Y., Luo, Y.Z.,Luo,Z, Cen, K. (2008). *Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using tg-FTIR analysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **82**(1): 170-177

29. Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., Oasmaa,A.(1998). *Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils*. Biomass and bioenergy **14**(2): 103-113

30. Xiu, S. and Ball, R. (2012). *Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass*. Atmospheric Environment **47**:133-141.

31. Becidan, M., Skreiberg,O., Hustad,J.E. (2007).*Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples.*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **78**(1): 207-213.

32. Bruun, E. W., Nielsen,H.,Ibrahim,N.,Egsgaard,H.,AMbus,P.,Jensen,P.A,Dam-Johansen,K. (2010). *Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil*.Biomass and Bioenergy **35**(3): 1182-1189.

33. Orfao,J., Antunes, F., Figueiredo, J. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reaction model. Fuel **78** : 349–358

34. Ahmad,M., Lee,S.S., Dou, X.,Mohan,D.,Sung,K.K.,Yang,J.E.,Ok, Y.S. (2012). *Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water.*Bioresource Technology **118**: 536-544.

35. Demirbas, M. F.,Balat,M., Balta, H. (2009). *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*.Energy Conversion and Management **50**(7): 1746-1760.

36. Liu, Q., Wang,S., Zheng, Y., Luo, Z., Cen, K. (2008). *Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis*.Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**82**(1): 170-177.

37. López, F.A., Centeno,T., Alguacil, F.J., Lobato B., López-Delgado, A., Formoso,J. (2012).*Gasification of the char derived from distillation of granulated scrap tyres*. Waste Management **32(**4):743-52.

38. Avantaggiatoa,G., Havenaar,R.,Viscontia,A. (2003). *Assessing the zearalenone-binding activity of adsorbent materials during passage through a dynamic in vitro gastrointestinal model*. Food and Chemical Toxicology **41**: 1283-1290.

39. Ramos,A.J., Hernandez,E., Pla-Delfina, J.M., Merino,M. (1996). *Intestinal absorption ofzearalenone and in vitro study of non-nutritive sorbent materials. International*. Journal of Pharmaceutics **128:** 129–137.

ANEXO I: RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

TABLAS